N° D'ORDRE
22

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

(MENTION SCIENCES)

PAR

Renée GUILLAUMIE
Ingénieur-Chimiste E. C. B.

1re THÈSE : **Contribution à l'étude du Terpinénol-4.**

2e THÈSE : **Propositions données par la Faculté.**

Soutenue le 29 mars 1941 devant la Commission d'examen :

Président	MM.	TRUCHET..	professeur.
Examinateurs		QUELLET..	professeur.
		BRUS	professeur.

BORDEAUX
IMPRIMERIE BIÈRE
18, Rue du Peugue, 18
—
1941

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41536526_0013

N° D'ORDRE
22

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

(*MENTION SCIENCES*)

PAR

Renée GUILLAUMIE
Ingénieur-Chimiste E. C. B.

1re THÈSE : **Contribution à l'étude du Terpinénol-4.**

2e THÈSE : **Propositions données par la Faculté.**

Soutenue le 29 mars 1941 devant la Commission d'examen :

Président ..... MM. TRUCHET.. professeur.

Examinateurs ..... QUELLET.. professeur.
BRUS ..... professeur.

BORDEAUX
IMPRIMERIE BIÈRE
18, Rue du Peugue, 18
—
1941

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

FACULTÉ DES SCIENCES

MM.

Doyen ..... MERCIER ..... Physique générale.

Doyens honoraires.
- PICART
- DUPONT..... Professeur à la Faculté des Sciences de Paris.
- CHAINE

Professeurs honoraires.
- BOUNHIOL
- CHAINE
- DAURE..... Recteur de l'Académie de Caen.
- DEVAUX
- DUPONT
- PICART

Professeurs.....
- TROUSSET .. Mécanique rationnelle.
- MERCIER ... Physique générale.
- FEYTAUD ... Zoologie et Physiologie animale.
- DAGUIN .... Géologie et minéralogie.
- DANGEARD .. Botanique.
- GENEVOIS .. Physiologie végétale et chimie biologique.
- MILLOUX.... Calcul infinitésimal et Analyse supérieure.
- TRUCHET.... Chimie organique.
- QUELET .... Chimie minérale et Chimie physique.
- BRUS ..... Chimie.
- BRELOT .... Mathématiques générales.
- AVEL ..... Anatomie comparée et Embryogénie.
- KASTLER ... Physique expérimentale.

Maîtres de conférences honoraires
- MANVILLE
- ARRIVAUT

Maîtres de conférences .....
- GLANGEAUD . Minéralogie.
- ROUSSET ... Physique.
- DUFRENOY .. Botanique.
- N..... Zoologie.

Secrétaire ..... ARTIGUELONG

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A MES PARENTS

A mon Maître :

MONSIEUR GEORGES BRUS

Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux
Directeur de l'Institut du Pin

Hommage de respectueuse
reconnaissance.

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU TERPINÉNOL-4

INTRODUCTION

Le terpinénol-4 (Δ_1-menthène-4-ol ou l-méthyl-4-isopropyl-Δ_1-cyclohexène-4-ol) se rapproche beaucoup de l'α-terpinéol (Δ_1-menthène-8-ol ou l-méthyl-4-isopropyl-Δ_1-cyclohexène-8-ol) par sa structure et par un ensemble de propriétés communes.

Terpinénol-4

α Terpinéol

En 1887, Weber[1] nota sa présence dans l'essence de cardamome. Quelques années plus tard, Wallach[2] démontrait que l'alcool principal de l'essence de marjolaine (*Origanum Majorana* L.) n'était pas, comme on l'avait supposé, l'α-terpinéol, car, par fixation de

1. Weber, *Ann.*, 1887, t. 238, p. 98.
2. Wallach, *Ann.*, 1906, t. 350, p. 168; 1907, t. 356, p. 207; et *Ber.*, 1907, t. 40, p. 587.

ClH, il donnait des dérivés du terpinène, et non ceux du limonène.

Ce même alcool trouvé par Semmler[3] dans une essence d'origanum avait été baptisé origanol.

Récemment, on le signala dans de nombreuses huiles essentielles et souvent à côté des terpinènes.

Ainsi Penfold[4] par entraînement à la vapeur d'eau des feuilles et des branches de *Melaleuca alternifolia* et de *Melaleuca linariifolia* récoltées près de Sydney, le trouva mélangé aux α et γ terpinènes.

Dans l'essence de semen-contra (*Oleum cinae*), Schimmel[5], continuant les travaux de Wallach et Brass[6], Hell et Sturke[7] et Schindelmeiser[8] trouva à côté de l'α-terpinéol un terpinénol. Il ne lui fut pas possible de savoir s'il se trouvait en présence du Δ_1-terpinénol-4 ou de son isomère, le Δ_3-terpinénol-1. Mais à partir de l'essence de baies de genévrier, il put isoler le terpinénol-4 et prépara par oxydation permanganique le 1.2.4.trioxymenthane $C_{10}H_{17}(OH_3)$.

Dans l'essence de sho-gyu et de youjou, M. K. Nagai[9] l'a retrouvé dans les éléments bouillant de 207° à 213° et identifié par transformation en terpinène et en 1-2-4 trioxymenthane.

En 1929, B. S. Rao, V. P. Schintre et J.-L. Simonsen[10] ont retiré des fruits de *Piper-Cubéba* L. une huile essentielle renfermant 11 % de d.terpinénol-4.

---

3. Semmler, *Ber.*, t. 39, p. 4414.
4. Penfold, *Journ. and proc. roy. soc. of N. S. W.*, 1926, t. 59, p. 306.
5. Schimmel, *Bull. Schimmel*, nov. 1908, p. 119.
6. Wallach et Brass, *Ann.*, 1884, t. 225, p. 291.
7. Hell et Sturke, *Berl. Ber.*, 1884, t. 17, p. 1970.
8. Schindelmeiser, *Apoth. Zeit.*, 1907, t. 22, p. 876 et *Bull. Schimmel*, avril 1908, p. 111.
9. M. K. Nagai, *Inv. of the Sho-Gyu and Youjou oils in Formosa*. Monopoly bureau Government of Formosa, Taihoku, 1914.
10. B. S. Rao, V. P. Schintre et J. L. Simonsen, *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1928, t. 92, p. 47.

Plus récemment, en 1932, So Huchida[11] et, ensuite, d'autres auteurs K. Kafuku, T. Nozoé et C. Hata[12] l'ont trouvé dans l'essence provenant de l'entraînement à la vapeur d'eau des feuilles de hinoki.

Synthétiquement, on a préparé le terpinénol-4 à partir de deux carbures : le terpinène et le sabinène.

a) *A partir de l'α-terpinène* :

Wallach[13] en traitant le dichlorhydrate de terpinène par une solution étendue de potasse caustique a obtenu le terpinénol-4 inactif.

b) *A partir du sabinène* :

Semmler[14] en agitant ce terpène, ou l'hydrate de sabinène avec de l'acide sulfurique dilué ou avec de l'acide formique, prépara du terpinénol actif comme le produit naturel.

Le d. terpinénol-4 que nous avons eu à notre disposition a été retiré de l'essence d'*Origanum Majorana* L.

Le but de nos recherches a été de compléter l'histoire de cet alcool par l'étude de son oxydation perbenzoïque. En outre, ses propriétés physiques, son spectre Raman et son dosage ont été précisés.

Le plan de ce travail est le suivant :

Chapitre premier : *Extraction du terpinénol-4 de l'essence d'Origanum Majorana* L.

a) L'essence de marjolaine.

b) Ses constantes physiques.

---

11. *Bull. Schimmel*, 1929, p. 49.
12. K. Kafuku, T. Nozoé et C. Hata, *Bull. Chem. Soc. Japon*, 1931, t. 6, p. 40.
13. Wallach, *Ann. der Chem.*, 1906, t. 350, p. 151 et *Ber.*, 1907, t. 11, p. 596.
14. Semmler, *Ber.*, 1906, t. 39, p. 4421 et 1907, t. 40, p. 2959.

c) Distillation.
d) Etude des différentes fractions :
Extraction de l'α-terpinène et du terpinénol-4.

Chapitre II : *Le terpinénol*-4.
a) Constantes physiques.
b) Spectre Raman.
c) Dosage.

Chapitre III. — *L'oxydation perbenzoïque.*
a) Préparation de l'acide perbenzoïque.
b) Technique de l'oxydation.
c) Oxydation du terpinénol-4.

Chapitre IV : *L'époxyde du terpinénol*-4.
a) Préparation.
b) Constantes physiques et spectre Raman.

Chapitre V : *Hydratation de l'époxyde. Préparation du* 1-2-4 *trioxymenthane.*
a) Technique :
b) Le 1-2-4 trioxymenthane :
Détermination du poids moléculaire ;
Dosage des fonctions (OH) ;
Dégradation en carvénone.

Chapitre VI — *Conclusions.*

Avant de commencer l'exposé de ce travail, je tiens à remercier M. le Professeur Brus, Directeur de l'Institut du Pin, pour sa grande bienveillance, ses conseils et ses encouragements.

Qu'il veuille trouver ici l'expression de ma bien vive reconnaissance.

CHAPITRE PREMIER

EXTRACTION DU TERPINÉNOL-4 DE L'ESSENCE D'ORIGANUM MAJORANA L.

I. L'ESSENCE DE MARJOLAINE

On distingue en France deux espèces de marjolaine :

l'Origanum Vulgare

et *l'Origanum Majorana* L. ou *Majorana hortensis* M. ch.

On signale en Provence une troisième espèce que l'on appelle à tort marjolaine : la *Calamentha Nepeta.*

L'*Origanum Majorana* L. était connue depuis l'antiquité.

Les principaux centres de culture sont :

le Midi de la France et le Sahel tunisien,

les îles méditerranéennes de Crète et de Chypre.

En Allemagne[1] la plante est cultivée dans les régions d'Aschersleben, Wilsleben et Frose ; en Espagne, dans les provinces de Séville et de Malaga et en Italie, surtout en Calabre.

1. On utilise surtout des semences françaises venant pour la plupart de Saint-Rémy de Provence.

L'*Origanum Majorana* L. est un petit arbrisseau de 40 à 50 centimètres de hauteur, pouvant atteindre un mètre en Tunisie. Ses tiges sont grêles, ligneuses; elles portent à leur partie supérieure des épis très courts, réunis trois à trois et formés de fleurs très petites, roses ou blanches.

Divers travaux ont été publiés sur la culture de la marjolaine. Un des plus récents est celui de Deel[2] qui a cherché l'influence du pH du sol sur la formation et la composition de l'essence d'*Origanum Majorana* L. Il a montré que le pH optimum, au moment de la récolte, était de 9,5. A cette valeur correspond le rendement maximum en huile essentielle, ainsi que la teneur maximum en alcool total et en alcool libre de l'essence. La marjolaine cultivée en terrain acide donne beaucoup moins d'essence[3].

Les essences de marjolaine du commerce étant souvent falsifiées, l'échantillon que nous avons eu à étudier a été préparé à partir d'inflorescences sèches d'*Origanum Majorana* L., provenant de Tunisie et sélectionnées par les services de la Résidence générale, ce qui donne toute certitude sur son origine botanique.

Nous résumons ci-dessous les principales recherches sur les constituants de l'essence de marjolaine.

Les constituants de l'essence de marjolaine.

L'essence de marjolaine a fait l'objet de nombreuses études chimiques.

---

2. Deel, *Bull. Soc. Chim.*, 1927, p. 41.
3. Voir aussi *Bull. Schimmel*, 1927, p. 71.

En 1879, Bruylants[4] trouva qu'elle contenait 5 % d'un carbure dextrogyre en $C_{10}H_{16}$, et 85 % d'un mélange de bornéol et de camphre ; mais ces derniers résultats n'ont pas été confirmés.

Quarante ans auparavant, Mulder[5] avait décrit et analysé un corps qui devait être de l'hydrate de terpine, formé dans une essence de Marjolaine contenant de l'eau, sous l'effet de circonstances favorables.

En 1882, F. Beilsten et E. Wiegand[6] ont isolé un terpène $C_{10}H_{16}$ ($d_{18\,5}$ = 0,846. Eb = 178°) sur la nature duquel ils ne purent rien affirmer. Dans les parties bouillant à haute température, ils admirent d'après les résultats de l'analyse, la présence de l'hydrate d'un sesquiterpène $C_{15}H_{24}$, H_2O, mais ils ne purent apporter aucune preuve pour justifier cette supposition.

En 1898, un important travail de Biltz[7] compléta et précisa jusqu'à un certain point ces résultats insuffisants. L'essence étudiée contenait 40 % de terpènes, formés principalement d'α-terpinène (caractérisé par son nitrosite F = 155°-156°) et un alcool de formule $C_{10}H_{18}O$ qu'ils supposèrent être l'α-terpinéol. Cet alcool oxydé par MnO_4K donnait un trioxyhexahydrocymène $C_{10}H_{20}O_3$ (F = 129°-130°).

En poursuivant l'oxydation par le mélange sulfochromique on arrivait avec un rendement très faible à la cétolactone $C_{10}H_{16}O_3$ (F = 61°) que Wallach avait obtenue en oxydant l'α-terpinéol.

---

4. Bruylants, *Journ. Pharm. Chim.*, 1879, t. 4, p. 30 et 138; et *Jahresber. Pharm.*, 1879, p. 160.
5. Mulder, *Ann.*, 1839, t. 31, p. 69 et *Journ. Prakt. Chem.*, 1839, t. 17, p. 103.
6. F. Beilsten et E. Wiegand, *Berl. Ber.*, 1882, t. 15, p. 2854.
7. Biltz, *Uber das ätherische öl von Origanum Majorana*, thèse de Greifswald, 1898 et *Berl. Ber.*, 1899, t. 32, p. 995.

D'après cette étude, l'essence de marjolaine devait contenir de l'α-terpinéol, mais Wallach[8] montra que la plus grande partie de ce terpinéol était formée par un isomère, le terpinénol-4 semblable à l'alcool retiré de l'essence de cardamome de Ceylan. Il signala, en outre, la présence de l'α-terpinène dans ces deux essences.

Wallach identifia ensuite le terpinénol-4 de l'essence de marjolaine avec celui obtenu par synthèse à partir du terpinène. Ce terpinénol (Δ_1 menthène-4-ol.) oxydé par MnO_4K formait une glycérine $C_{10}H_{17}(OH)_3$: le 1-2-4-trioxymenthane, qui recristallisé dans le chloroforme donnait des aiguilles fondant à 114°-116°.

En 1902, Genvresse et Chablay[9] ont isolé de deux essences différentes, dites de marjolaine, du l. pinène, identifié par son chlorhydrate et son nitroso-chlorure, et une cétone bouillant à 208-209°, qui donnait des combinaisons avec le bisulfite, l'hydroxylamine et la semi-carbazine, mais les essences étudiées par cet auteur ne provenaient pas d'*Origanum Majorana*, mais de *Calamentha Nepeta*, signalée en Provence.

Cette cétone inconnue jusqu'ici fut appelée la calamenthone.

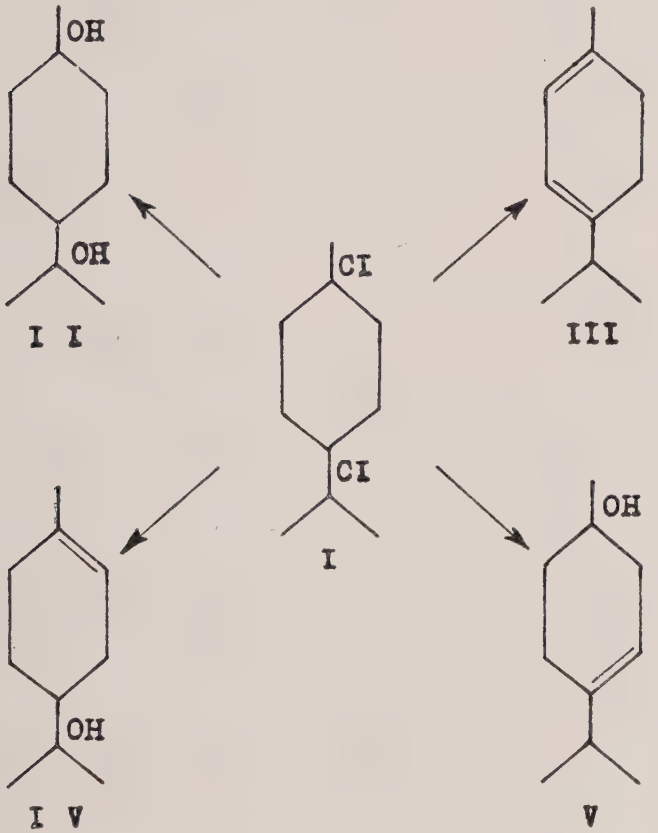
En 1908, Fred Boëdecker[10] reprenait l'étude de l'essence de marjolaine, et en faisait le sujet de sa thèse. Ses recherches très approfondies portaient principalement sur le terpinénol-4.

Il étudia surtout l'action de ClH sur cet alcool et son oxydation permanganique en 1-2-4-trioxymenthane. Nous résumons ci-dessous ces conclusions.

---

8. Wallach, *Ann.*, 1906, t. 350, p. 69; 1907, t. 356, p. 206.
9. Genvresse et Chablay, *C. R.*, 1903, t. 136, p. 387.
10. Fred Boedecker, *D. ch. G.*, 1908, t. 40, p. 596-600.

Par action de ClH, il obtint le 1-4-dichloromenthane (I) F = 50°, qui, par action de la soude, donna du 1-4-dioxymenthane (II) à côté d'α-terpinène (III), d'α-terpinénol (Δ_1 menthène 4-ol) (IIII), et de β-terpinénol (Δ_3 menthène I-ol. (V) conformément au schéma ci-dessous.



Enfin, signalons qu'en 1919, Weber et Biltz[11] iso-

11. Weber et Biltz, *Bull. Soc. Chim. France*, 1909, t. 48, p. 734.

lèrent de l'essence d'*Origanum Majorana* L., du sabinène caractérisé par son oxydation permanganique en acide sabinique (F = 56-57°).

II. CONSTANTES PHYSIQUES DE L'ESSENCE DE MARJOLAINE

L'essence de marjolaine qui a servi de point de départ à nos recherches, avait été obtenue en 1929, et avait, par suite du vieillissement, pris une certaine acidité. Ses constantes étaient les suivantes :

d_4^{15} = 0,9117

α_j = + 15,75

n_D^{20} = 1,4815

I. A. = 7,34

I. S. = 25,87

Esters calculés en acétates de terpényle = 9.05 %

Alcool combiné calculé en $C_{10}H_{18}O$ = 7,11 %

I.S. de l'essence acétylée = 75,03.

I.S. de l'essence après formylation à froid (méthode de Glichitch) = 168,07 d'où :

Alcool total calculé en $C_{10}H_{18}O$ = 50,48 %.

Alcool libre calculé en $C_{10}H_{18}O$ = 43,37 %.

Après lavage à froid au carbonate de soude à 10 % les constantes de l'essence sont celles données dans le tableau n° 1.

Nous les avons comparées avec celles trouvées dans la littérature pour divers échantillons d'essence d'*Origanum Majorana* L.

TABLEAU N° 1

Essence désacidifiée	Essence d'*O. Majorana* de Provence[12]	Essence d'*O. Majorana* d'Espagne (Séville)[13]
$d_4^{15} = 0.8997$	$d_{20} = 0.895$	$d_4^{15} = 0.8601$
$n_D^{20} = 1.4810$		$n_D^{20} = 1.4787$
$\alpha_j = + 14,45$	$\alpha_D = + 14.4$	$\alpha_D = + 10.26$
		I. A. — 1.2
	I. S. — 19	I. S. — 8,63
		I. S. après acétylation à froid = 69.94
	Soluble dans 1.3 vol. d'alcool à 80°	Soluble en toutes proportions dans l'alcool à 90°

Essence de *Majorana Hortensis* d'Italie[14]	Essence d'*O. Majorana* d'Espagne (Malaga)[15]	Essence d'*O. Majorana* d'Italie (Calabre)[16]
d = 0.8904	$d_{15} = 0.8956$	$d_{15} = 0.9240$
	$n_{20} = 1.4744$	
$\alpha_D = + 7.36$	$\alpha_D = + 17.12$	$\alpha_D = + 1.0$
I. A. = 0,28	I. A. = 1.84	
I. S. = 9,45	I. E. = 30.70	
	I. E. après acétylation à froid = 62,67	
Soluble dans un volume de 1.5 d'alcool à 85°	Soluble en toutes proportions dans l'alcool à 90°	Soluble dans 1.5 volume d'alcool à 85°

12. *Bull. Schimmel*, octobre 1913, p. 89, chiffres donnés par l'Imp. Inst. of London.
13. *Bull. Schimmel*, 1921, p. 86.
14. Albricci, *Bull. Schimmel*, 1926, p. 70.
15. *Bull. Schimmel*, 1921, p. 86.
16. Albricci, *Annali di Chim. app.*, 1926, **t.** 16, p. 21.

L'essence de marjolaine se présente sous la forme d'un liquide légèrement jaune, d'odeur aromatique très agréable.

En étudiant la tension superficielle et la viscosité de quelques huiles essentielles[17], Jeancard et Satie ont montré que la nature des alcools, phénols et aldéhydes qu'elles contiennent ont sur ces constantes une grosse influence.

Pour l'essence de marjolaine, voici les chiffres qu'ils ont trouvés, en opérant avec une pipette de Duclaux de 5 cm^3 :

1° Température 18°;
2° Nombre de gouttes 245;
3° Durée d'écoulement de 5 cm^3 = 3 m. 22 s.
4° Durée d'écoulement de 1 g. 0 m. 44 s.
5° Tension superficielle = 2,937.

Usages.

La marjolaine a trouvé des applications en médecine et en parfumerie. Les sommités fleuries sont employées en infusion comme stimulants, et en poudre comme sternutatoire[18].

La poudre est souvent falsifiée par des feuilles de guimauve, de serpolet et de sarriette des jardins. Une analyse microscopique en décèle très facilement l'addition.

Les feuilles fraîches servent à préparer l'alcoolat et l'alcoolature vulnéraires[19].

---

17. Jeancard et Satie, *Bull. Soc. Chim.* (3), 1901, t. 25, p. 529.
18. Planchon et Collin, *Les Drogues simples d'origine végétale*, 1895, t. 1.
19. Planchon et Bretin, *Précis de Matières médicales*, 1928.

Signalons son gros emploi comme condiment.

L'essence de marjolaine est très utilisée en parfumerie pour la préparation des lotions et des eaux de Cologne.

Selon M. R. Hilber[20], l'essence d'*Origanum Majorana* L. provoquerait de la blépharite et de la conjonctivite aiguës.

III. DISTILLATION

1.120 grammes d'essence de marjolaine désacidifiée et dont les constantes ont été données dans le tableau (1), sont soumis à une distillation fractionnée sous une pression de 4 mm. de mercure. La colonne à distiller est une colonne Dupont de 2 m. de hauteur et d'un diamètre de 5 cm. La température s'élève de 38° à 85°.

Nous avons recueilli 27 fractions de poids total égal à 868,5 g. Dans le ballon, reste un liquide brun résineux.

Essence distillée	1120 g.
Distillat	868,5 g. soit 77,5 %
Queues	235,5 g. soit 21,0 %
Pertes.....	16 soit 1,5 %.

Le pourcentage des queues assez élevé provient vraisemblablement du vieillissement de l'essence.

Le tableau n° 2 donne les constantes physiques et le poids des fractions provenant de cette distillation.

Les courbes de la figure 1 représentent les variations ds ces constantes.

---

20. M. R. Hilber, *T. Z. c. v. Rundschz*, p. 168, d'après *Apot. Zeit.*, 1909, p. 202.

TABLEAU N° 2

Fractions	Poids en g.	% du distillat	Eb sous 4 mm.	α_j	α_v	$\frac{\alpha_v}{\alpha_j}$	n_D^{20}	d_4^{15}	I A	Acidité en a. acétique	IS	Esters %	Alcool combiné %	Alcool total %
1	29,0	3,4	38°	23,72	26,12	1,101	1,4700	0,8477	0	0	23,72	8,30	6,52	26,14
2	37,5	3,4	39°	26,50	29,78	1,123		0,8476						
3	35,5	4,1	42°	21,61	24,50	1,133	1,4795	0,8460						
4	17,0	1,9	44°	9,12	10,59	1,161		0,8772						
5	63,5	7,4	44°	7,76	8,72	1,123		0,8642	1,8	0,163				
6	74,0	8,6	45°	3,65	4,43	1,213	1,4865	0,8590			2,76	0,96	0,75	7,52
7	56,5	6,6	45°	2,50	2,90	1,160		0,8583						
8	45,5	5,3	47°	1,16	1,48	1,275		0,8575			5 46	1,91	1,50	3,37
9	20,5	2,4	65°	3,50	3,94	1,125	1,4830	0,8701						
10	13,0	1,5	65°	19,44	19,72	1,014		0,9334						
11	33,0	3,8	65°	19,92	22,5	1,129		0,9360	4,22	0.354				
12	20,5	2,4	65°	20,25	23,0	1,135	1,4745	0,9320			14,82	5,18	4,07	73,44
13	35,5	3,1	65°	22,0	25,2	1,145		0,9254						
14	39,0	4,6	65°	22,24	25,5	1,140		0,9309						
15	34,4	4,0	65°	22,36	25,55	1,140	1,4790	0,9332			15,51	5,42	4,26	84,06
16	43,0	5,0	66°	23,0	26,4	1,147		0,9350	1,94	0,144				
17	50,0	5,8	66°	22,8	26,0	1,140		0,9355			6,67	2,33	1,83	86,35
18	24,5	2,9	67°	21,68	24,7	1,139	1,4825							
19	24,5	2,9	69°	19,34	22,12	1,143		0,9374						
20	13,5	1,6	71°	16,64	18,92	1,137								
21	28,5	3,3	72°	10,41	12,20	1,171	1,4762	0,9312	3,7	0,34				
22	24,0	2,8	74°	6,30	7,10	1,126								
23	24,5	2,9	76°	4,08	4,50	1,102								
24	22,0	2,6	76°	2,50	1,70	1,133	1,4858	0,9360	4,93	0,46				
25	22,5	2,7	81°											
26	12,0	1,4	84°											
27	12,0	1,4	86°				1,4932	0,9289	1,03	0,96				

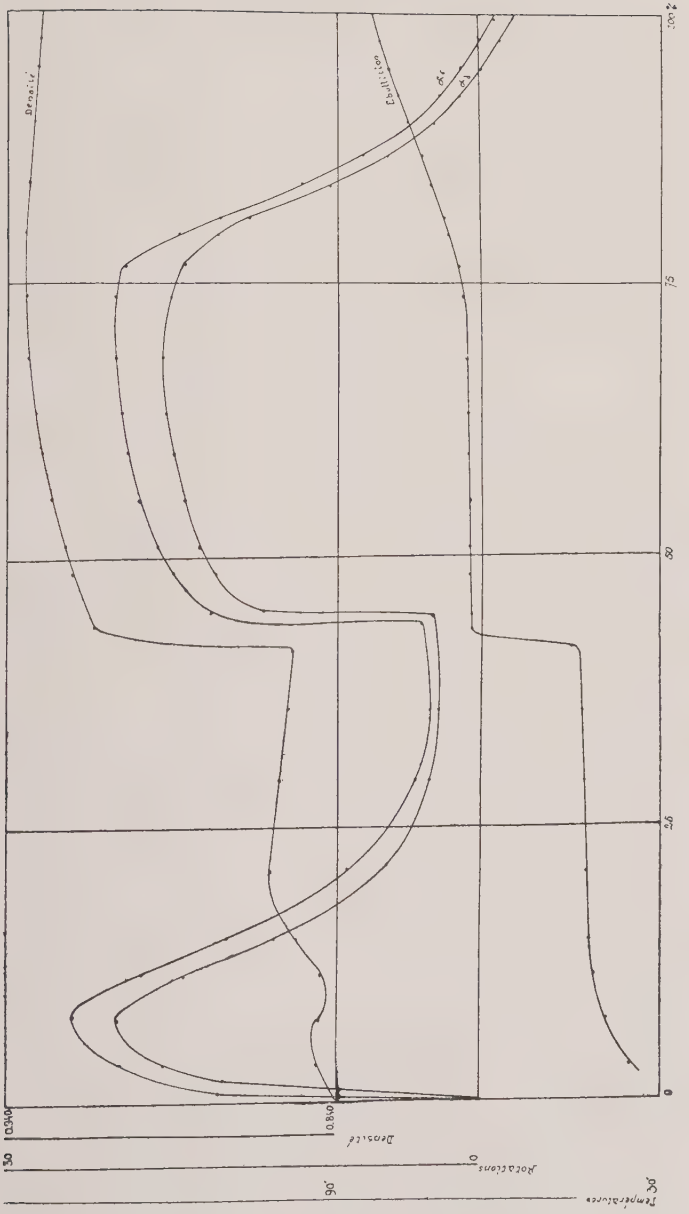

Température
Motations
Densité
0.840
0.840
50
0
50
90
30
0
25
50
75
100
Densité
Humidité
dry
wet

FIGURE I.

Le simple examen de ce graphique montre nettement quatre régions différentes.

La première correspond à de petites quantités de pinène et de sabinène, la deuxième au terpinène et la troisième, constituant un palier net, au terpinénol-4.

Le but de ce travail étant l'étude du terpinénol-4, et non celle de l'essence de marjolaine, nous avons simplement extrait l'alcool des fractions le contenant et avons négligé l'étude des autres constituants de l'essence.

Toutefois, la netteté assez grande du premier palier et la rareté de l'α-terpinène nous ont incité à chercher à isoler ce terpène.

Nous allons donc décrire successivement l'extraction de l'α-terpinène et celle du terpinénol-4.

IV. EXTRACTION DE L'α-TERPINENE

Les fractions de 1 à 9 inclus de poids total 310 g. ont été soumises à une deuxième distillation fractionnée sous un vide de 14 à 15 mm. de mercure donné par une trompe à eau.

Entre 45° et 70°, 38 fractions ont été recueillies, représentant 80% du poids des fractions 1 à 9.

Poids des fractions à redistiller	310 g.	
Distillat	248 g.	soit 80 %
Queues	58,9 g.	soit 19 %
Pertes	3,1 g.	soit 1 %

Cette distillation a été conduite de la façon suivante :

La première fraction de la distillation précédente f_1 de poids p_1 et de pouvoir rotatoire (α_1) est introduite dans le ballon et donne par distillation une nouvelle fraction f_{11} de poids p' et de pouvoir rotatoire (α').

Le poids du produit restant dans le ballon est alors $p_1 - p'$, et son pouvoir rotatoire (α'') est donné par la formule de Biot :

$$(p_1 - p') \cdot (\alpha'') = p_1 \cdot (\alpha_1) - p' \cdot (\alpha')$$

Si le pouvoir rotatoire du liquide restant dans le ballon est égal à celui de la deuxième fraction f_2, de la première distillation, cette fraction est ajoutée dans le ballon et on distille l'ensemble $(f_1 - f_{11} + f_2)$. Sinon, on recueille une autre fraction f_{12} — et ainsi de suite.

Les constantes physiques des fractions successives sont données dans le tableau n° 3.

L'allure de la courbe correspondant aux rotations montre nettement deux régions (voir figure II) :

a) Un premier groupe formé par 11 fractions de poids égal à 58,6 g. représenté par un ensemble de terpènes qui, d'après les données de la littérature, est un mélange de pinène et de sabinène, et que nous n'avons pas fractionné davantage.

b) Un deuxième groupe qui représente 75 % du distillat, est formé par 27 fractions, de rotation sensiblement nulle et dont le poids total est de 189,4 g. constitué par de l'α-terpinène, légèrement souillé par les carbures précédents.

TABLEAU N° 3

Fractions	Poids en g.	% distillat.	Eb. sous 15 m/m	αj
1	4.9	1.98	47°-49°	9.00
2	4.4	3.76	50°-52°	26.10
3	4.3	5.50	53°	41.00
4	5.5	7.75	54°-55°	51.92
5	6.9	10.54	56°	44.20
6	6.4	13.09	57°	42.40
7	4.8	15.03	57°	40.40
8	4.3	16.77	57°	28.10
9	6.2	19.28	57°	19.90
10	3.7	20.78	57°	18.00
11	7.2	23.69	58°	13.20
12	5.5	25.92	58°	7.50
13	3.8	27.46	58°	6.70
14	4.1	29.12	61°	6.60
15	3.5	30.53	61°	5.90
16	2.9	31.70	61°	5.54
17	5.3	33.84	62°	5.40
18	7.9	37.04	62°	5.04
19	5.3	39.18	62°	5.04
20	5.3	41.32	63°	4.80
21	10.5	45.57	63°	4.54
22	8.7	49.10	63°	4.30
23	12.7	54.25	64°	4.28
24	5.0	56.27	65°	4.25
25	9.1	59.96	66°	4.10
26	11.7	64.70	67°	4.05
27	9.3	68.47	67°	3.90
28	4.2	70.17	67°	3.82
29	4.7	72.07	67°	3.70
30	5.3	74.21	67°	3.00
31	6.7	76.92	67°	2.82
32	7.2	79.83	68°	2.28
33	9.7	83.76	68°	1.74
34	11.5	88.42	68°	1.70
35	7.5	91.46	68°	0.40
36	5.0	93.48	69°	0.68
37	7.5	96.28	70°	0.88
38	9.5	100.00	71°	0.94

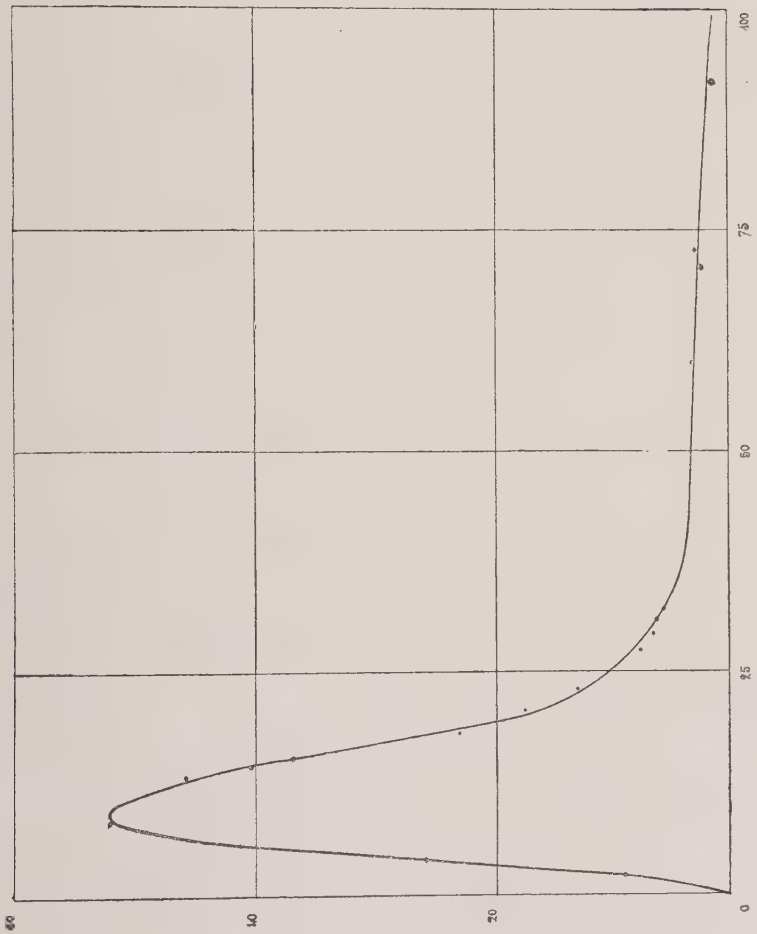


FIGURE II.

Les fractions ayant la rotation la plus faible, et qui sont par conséquent les plus riches en α-terpinène, sont mélangées et distillées une troisième fois. (Fractions de 33 à 38, de poids total égal à 49,3 g.).

L'appareil employé est en pyrex, à joints rodés; il comprend une colonne Crismer de 20 cm. de hauteur, à 13 spires. Un vide très bon de 2 à 3 mm. a été obtenu par une pompe de Gaëde.

La vitesse de distillation est très lente : de l'ordre de 1 goutte toutes les 3 ou 4 secondes.

Nous avons isolé ainsi un liquide d'odeur très fine et très agréable dont les constantes sont les suivantes :

$$Eb_n = 179° \qquad d_4^{20} = 0{,}846 \qquad n_D^{20} = 1{,}4784$$

Nous avons comparé ces constantes à celles trouvées dans la littérature pour l'α-terpinène et que nous reproduisons ici dans le tableau n° 4.

Réfraction moléculaire :

Le calcul de la réfraction moléculaire pour l'α-terpinène $C_{10}H_{16}$ a donné la valeur R M = 45.25 en admettant les valeurs des réfractions atomiques données par Eisenlohr[21] [22] (1,733 pour la double liaison).

La réfraction moléculaire déduite de la formule de Lorentz et Lorenz $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{M}{d}$ est égale à 45, 52.

---

21. Roth Eisenlohr, *Refraktometer Hilfsbuch.*, p. 83.
22. Eisenlohr, *Zeit. f. Phys. Chim.*, 1910, t. 75, p. 585 et 1922, t. 79, p. 129.

TABLEAU N° 4

Terpinène ex essence de marjolaine	Terpinène ex essence de coriandre[23]	Terpinène produit par synthèse (Wallach[24])
$Eb_n = 179°$	$Eb_n = 177°\text{-}178°$	$Eb_n = 174°\text{-}179°$
$d^{20}_4 = 0.846$	$d_{15} = 0.8485$	$d_{22} = 0.842$
	$\alpha_D = + 0.32$	
$n_{20} = 1.4784$	$n^{20}_D = 1.4765$	$n_{20} = 1.4719$
Terpinène produit par synthèse (Semmler[25])	**Terpinène produit par synthèse (Auwers[26])**	**Terpinène produit par synthèse (Richter et Wolff[27])**
$Eb_n = 179°\text{-}180°$	$Eb_n = 180°\text{-}182°$	$Eb_n = 173°5\ 174°8$
$d_{20} = 0.844$	$d^{15}_4 = 0.8454$	$d^{19.5}_4 = 0.8375$
$n_D = 1.491$	$n^{15.6}_D = 1.48133$	$n^{12.7}_D = 1.477$

Spectre Raman :

D'autre part, nous avons fait le spectre Raman de notre carbure, et l'avons comparé à celui donné par Rogie Angus[28], pour le terpinène.

---

23. *Bull. Schimmel*, 1909, p. 15.
24. Wallach, *Ann.*, 1908, t. 362, p. 301.
25. Semmler, *Ber.*, 1908, t. 41, p. 4477 et *Ber.*, 1909, t. 42, p. 4172.
26. Auwers, *Ber.*, 1909, t. 42, p. 2420.
27. Richter et Wolff, *Ber.*, 1930, t. 63, p. 1720.
28. R. Angus, *Proc. Indian. Ac. Sciences*, 1938, vol. 8, n° 5.

TABLEAU N° 5 [29]

Spectre Raman de l'α terpinène retiré de l'essence de mariolaine		Spectre Raman de l'α terpinène donné par Rogie-Angus	
N cm.-1	Intersité	N cm.-1	Intensité
583	f	581	f 1
598	f		
667	a n	644	B 2
810	f		
874	n	880	f 4
1.219	f		
		1.238	f 3
1.304	f		
1.384	f	1.384	f 4
1.430 /	B	1.430 /	B 8
1.448 \		1.448 \	
1.613	n	1.615	n 15
1.705	f		

La comparaison de ces deux spectres Raman montre l'identité des produits étudiés.

Nous nous sommes contentés d'identifier l'α-terpinène par ses constantes physiques et son spectre Raman.

Nous n'avons pas jugé utile de compléter l'identification de ce terpène par la préparation de son nitrosite (F = 155°), sa présence dans l'essence de marjolaine étant bien connue[30].

---

29. Les fréquences Raman sont exprimées en cm.$^{-1}$; les intensités des raies ont été appréciées par les notations suivantes : b = bande; f = raie floue; t. f. = raies très floues; a. n. = raies assez nettes; n. = raies nettes; t. n. = raies très nettes.

30. L'α-terpinène (Δ 1.3.p.menthadiène ou 1.méthyl-4-isopropyl 1.3.cyclohexadiène) fut découvert en 1887 par Weber (*Ann.*, 1887, t. 238, p. 101) dans l'essence de cardomome de Ceylan. Plus tard, il le retrouva dans les essences d'herbes d'Aneth, de semen-contra, d'élémi de Manille, et le caractérisa par son nitrosite fondant à 155°

V. EXTRACTION DU TERPINENOL-4.

Le groupe des alcools dont le terpinénol-4 forme la plus grande partie est représenté par les fractions 10 à 19 inclus de la première distillation.

Ce mélange de poids total égal à 275 g. est à nouveau fractionné pour isoler à l'état pur le terpinénol. Nous avons utilisé un appareil à joints rodés, et travaillé sous un vide de 2 à 3 mm. de mercure.

A 66° commence à distiller une fraction de tête dont l'odeur rappelle encore celle du terpinène et dont le poids est de 42,3 g., représentant environ 15 % du produit distillé.

Puis la température monte brusquement à 74° et

Biltz (*Ber.*, 1889, t. 32, p. 996) montra sa presence dans l'essence de marjolaine.

Walbaum et Muller (*Wallach. Ferlschreft. Göttingen*, 1919, p. 654) le signalèrent dans l'essence de coriandre et Schimmel (*Bull. Schimmel*, 1909, p. 15) dans l'essence de sabine.

V. Coppetti et M. Gonzalès (*Ann. española*, 1923, t. 20, p. 406), en 1928, dans une myrtacée poussant en Amérique du Sud.

Enfin, il y a quelques années, deux savants américains : A. J. Lehmann et E. V. Lynn (*J. A. Pharm.*, 1930, t. 19, p. 1071) le trouvèrent dans les feuilles de *Junipérus Scopulorum* récolté dans les Montagnes rocheuses.

De nombreux chimistes en ont fait la synthèse.

Sans donner la bibliographie complète, nous rappelons que l'α-terpinène s'obtient rarement pur; il est souvent mélangé au γ-terpinène; il se forme par action des acides sur divers terpènes : pinène et nopinène, sabinène, dipentène, phellandrène, terpinolène ou par déshydratation à l'aide des acides de divers alcools terpéniques : terpinéol, terpinénol, terpine, terpinène-terpine, cinéol.

A partir du dichlorhydrate de terpinène, Auwers (*Ber.*, 1919, t. 42, p. 2420), l'a préparé par action de la potasse alcoolique et Wallach (*Ann.*, 1908, t. 362, p. 301), puis Richter et Wolff (*Ber.*, 1930, t. 63, p. 1720), par celle de l'aniline.

Entre autres synthèses, citons celle de Semmler (*Ber.*, 1908, t. 41, p. 4477 et 1909, t. 42, p. 4172) à partir de la carvénone: Cette cétone, traitée à froid par PCl_5, donne le 2.2dichoro Δ 3 menthène ($C_{10}H_{16}Cl_2$), qui, par perte de ClH donne le dérivé monochloré ($C_{10}H_{15}Cl$), lequel par réduction au moyen du sodium et de l'alcool, à une température inferieure à 50°, conduit au carvenène, que Semmler identifie à l'α-terpinène.

se stabilise. Le terpinénol-4 distille alors en palier; nous en avons recueilli 181 g., soit 66 % environ du produit soumis à la distillation.

Il reste dans le ballon 46,7 g. de queues, soit 17 %.

Les constantes physiques du terpinénol seront données dans le chapitre suivant.

CHAPITRE II

LE TERPINÉNOL-4

I. PROPRIETES PHYSIQUES.

Les constantes physiques de l'alcool que nous avons retiré de l'essence de marjolaine sont les suivantes :

Eb_3 mm. $= 74°$

$d_4^{15} = 0{,}9346$

$\alpha_j = +\ 23°90$ $\quad [\alpha]_j = +\ 25°57$

$\alpha_v = +\ 27°30$ $\quad [\alpha]_v = +\ 29°21$

$\frac{\alpha_v}{\alpha_j} = 1{,}142$

$n_D^{20} = 1{,}4785$

Nous avons comparé nos constantes à celles d'un échantillon de terpinénol-4 provenant d'une essence d'*Eucalyptus Dives* gracieusement offert par les Etablissements Schimmel.

Cet échantillon a été de nouveau distillé au laboratoire sous une pression de 3 mm. de mercure. Les fractions de tête et les queues ont été éliminées. La fraction de cœur qui distille à 74° a pour constantes :

Eb_3 mm. $= 74°$

$d_4^{15} = 0{,}9348$

$\alpha_j = +\ 25°84$ $\quad [\alpha]_j = +\ 27°64$

$\alpha_v = +\ 29°27$ $\quad [\alpha]_v = +\ 31°31$

$\frac{\alpha_v}{\alpha_j} = 1{,}133$

$n_D^{15} = 1{,}479$

Ces constantes sont bien identiques à celles de notre alcool.

Nous donnons en outre, ci-dessous, les constantes des divers terpinénols trouvées dans la littérature.

TABLEAU N° 6

Terpinénol ex essence de Marjolaine	Terpinénol ex essence de baies de genévrier[1]	Terpinénol ex essence de *Liquidambar formosana*[2]
Eb $_{3\ m/m}$ = 74°	Eb $_{8\ m/m}$ = 93°-95°	Eb $_{50\ m/m}$ = 123°
d^{15}_{4} = 0.9346	d_{15} = 0.940	
α_j = + 2390	α_D = + 13.06	α_D = — 0,04
α_V = + 27.30		
$\frac{\alpha_V}{\alpha_j}$ = + 1.142		
n^{20}_{D} = 1.4735		n_{20} = 1.4751

Terpinénol produit par synthèse (Wallach[3])	Terpinénol produit par synthèse (Semmler[4])
Eb_n = 212°-214°	Eb $_{11\ m/m}$ = 93°-96°
d = 0.9290	d = 0.9260
α_D = 0	α_D = + 14
n_D = 1.4803	n_D = 1.48033

1. *Bull. Schimmel*, octobre 1909, p. 52.
2. Matsuno et Han, *Bull. of the Chemical Sty of Japan*, 1936 vol. 2, p. 578.
3. Wallach, *Ann. Chem.*, 1906, t. 250, p. 151 et *Ber.*, 1907, t. 40, p. 596.
4. Semmler, *Ber.*, 1906, t. 39, p. 4421 et 1907, t. 40, p. 2959.

Réfraction moléculaire :

Le calcul de la réfraction moléculaire pour le terpinénol-4 ($C_{10}H_{18}O$) a donné la valeur R M = 47,24 en utilisant les réfractions d'Eisenlohr[5].

La réfraction moléculaire déduite de la formule de Lorentz et Lorenz est égale à 46,69.

Pour l'échantillon de Schimmel, nous avons trouvé RM = 46,67.

II. SPECTRE RAMAN

Nous donnons dans le tableau n° 7 le spectre Raman du terpinénol de l'essence de marjolaine et celui du terpinénol de l'essence d'Eucalyptus Dives.

Il nous a paru intéressant de noter aussi, à titre comparatif, les résultats publiés par deux Japonais, K. Matsuno et K. Han[6], pour un terpinénol extrait de l'essence de *Liquidanbar formosana* et dont les constantes étaient :

$$Eb_{50\ mm.} = 128°$$
$$n^{20}_{D} = 1,4751$$
$$\alpha_D = -0,04$$

La concordance de ces trois études est évidente.

III. DOSAGE

Le terpinénol-4 étant un alcool tertiaire et, par suite, très facilement déshydratable, son dosage était naturellement délicat.

---

5. *Loc. cit.*, p. 28.
6. K. Matsuno et K. Han, *loc. cit.*, p. 34.

TABLEAU N° 7

Terpinénol ex Marjolaine		Terpinénol ex Eucalyptus Dives		Terpinénol ex *Liquidambar formosana*
Unités Raman	Intensité	Unités Raman	Intensité	Unités Raman
				194
323	a. n.	326	a. n	323
432	t. n.	435	t. n.	434
449	n.	—		455
497	n.	—		495
518	t. n.	517	t. n.	518
551	a. n.	—		546
570	a. n.	—		568
645	n.	649	t. n.	651
678	t. n.	677	t. n.	683
732	t. n.	—		732
751	n.	—		—
774	t. n.	771	t. n.	765
815	n.	806	a. n.	802
—		—		839
—		871	a. n.	864
882	n.	—		890
900	t. n.	894	a. n.	—
935	n.	934	n.	928
951	n.	—		951
968	n.	963	n.	962
1.000	a. n.	—		996
1.033	t. n.	1.036	t. n.	1.027
1.050	t. n.	1.058	n.	1.051
1.076	n.	—		1.073
1.092	n.	1.102	f.	1.096
1.128	t. n.	1.132	n.	1.131
1.156	n.	1.157	t. n.	1.163
1.233	a. n.	1.239	n.	—
1.257	a. n.	1.258	t. n.	1.250
1.314	n.	—		1.312
1.380	t. n.	1.388	n.	1.371
1.424	t. n.	1.429	t. n.	1.428
1.449	t. n.	1.449	t. n.	1.449
1.474	f.	1.468	f.	1.468
1.653	t. n.	1.648	t. n.	—
1.682	t. n.	1.686	t. n.	1.682
				2.832
				2.849
				2.879
				2.910
				2.932
				2.966
				3.020

Avant de donner la technique que nous avons adoptée, passons en revue les différentes méthodes de dosage des alcools.

Dans la série des alcools terpéniques, certains, tels que le géraniol, le citronellol, le menthol, le bornéol, l'isobornéol, se laissent acétyler à fond très facilement, et le dosage de la fonction (OH) par l'anhydride acétique, en présence d'acétate de soude, suivi du titrage des esters formés, se fait dans de bonnes conditions.

Mais les alcools tertiaires subissent une déshydratation et leur dosage donne des résultats inférieurs au pourcentage réel d'alcool.

De nombreux auteurs se sont attachés au problème et ont cherché une méthode permettant de doser intégralement ces alcools fragiles.

En 1899, Duyk[7] propose une technique basée sur la solubilité des alcools terpéniques, dans une solution aqueuse de salicylate de soude à 50 %.

Verley et Bölsing[8] opèrent en partant d'un excès d'anhydride acétique en présence de pyridine, et dosent l'anhydride non combiné.

Schryver[9] titre l'ammoniaque qui se dégage dans la réaction des alcools sur l'amidure de sodium.

Tchougaeff[10] pèse le complexe oxygéné, résultant de l'action du réactif de Grignard sur les alcools.

On peut également, d'après la méthode de Zéréwitinoff, mesurer le volume de méthane qui se dégage par action de l'iodure de méthyl-magnésium sur

---

7. Duyck, *Bull. Acad. Roy. Méd. de Belgique*, 1899, p. 503.
8. Verley et Bolsing, *Ber.*, t. 34, p. 3354.
9. Schryver, *J. Soc. Chem. Ind.*, t. 18, p. 553.
10. Tchougaeff, *Chem. Zeit.*, t. 26, p. 1043.

les groupements (OH). Nous décrirons plus loin (p. 44) l'application de cette technique au terpinénol-4.

Boulez[11] recommande un procédé qui cherche à éviter la déshydratation des alcools en les diluant avec un liquide indifférent vis-à-vis des réactifs utilisés, tel que le xylène ou l'essence de térébenthine, puis il additionne le mélange d'anhydride acétique et d'acétate de sodium fondu, et porte à l'ébullition pendant trois heures.

L'essence acétylée est lavée, séchée et on détermine son indice de saponification.

La méthode a été perfectionnée par Schimmel[12] qui opère avec une dilution de 20 %, choisit comme solvant le pinène ou le xylène, et prolonge l'ébullition pendant sept heures. Pour un échantillon de linalol pur, on dose ainsi 91 % d'alcool.

Glichitch[13], tenant compte de la propriété de l'anhydride mixte acéto-formique (découvert par Béhal[14]) de réagir à froid sur les alcools en donnant des formiates, est arrivé à mettre au point une méthode aujourd'hui classique.

D'après l'auteur, les phénols, les terpènes et les sesquiterpènes qui peuvent être présents à côté de l'alcool, ne se formylent pas dans les mêmes conditions expérimentales.

S. Sabetay[15] a montré que la méthode de formylation à froid n'était pas d'une application générale, car certains carbures non saturés fixent des propor-

---

11. Boulez, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1907, t. 1, p. 117.
12. Schimmel, *Bull. Schimmel*, avril 1907, p. 123.
13. Glichitch, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1923, t. 33, p. 1284.
14. Behal, *Bull. Soc. Chim.* (3), 1900, t. 23, p. 745.
15. Sabetay, *Monographie de Chim. Ind. L'industrie des parfums*, juillet 1934, p. 34.

tions assez importantes d'acide formique sur leurs doubles liaisons.

G. Brus et E. Pandin de Lussaudière[16] ont confirmé également que certains terpènes, notamment le nopinène et le sabinène, se formylent partiellement dans les conditions analytiques du dosage des alcools.

Notons également que, contrairement à ce qu'avait indiqué Béhal[17], en 1900, les phénols se formylent à froid et les bi-phénols se décomposent partiellement[18].

Il y a quelques années, Th. M. Meijer[19] a proposé une méthode de dosage des groupements (OH) dans les alcools et les phénols par benzoylation au chlorure de benzoyle dans la tétraline à température élevée. L'acide chlorhydrique formé pendant la réaction est chassé par de l'air ou de l'azote, puis recueilli dans de l'eau et titré. La réaction est la suivante :

$$ROH + C_6H_5COCl = C_6H_5COOR + ClH$$

La méthode permet de doser plus de 90 % de la quantité théorique d'acide chlorhydrique.

E. Raymond et E. Bouvetier[20] ont généralisé cette méthode en choisissant des chlorures d'acide gras que l'on peut obtenir sans peine à l'état pur : chlorure de stéaryle, par exemple. L'opération exige un solvant stable, sec, sans action sur le chlorure d'acide et dont le point d'ébullition soit voisin de 100°.

Les auteurs ont adopté le tétrachlorure de carbone ou le benzène.

---

16. G. Brus et E. Pandin de Lussaudière, *Bull. Soc. Chim.*, 1936 (5), t. 3, p. 1498.
17. *Loc. cit.*, réf. 14.
18. *Parfums de France*, 1924, n° 17, p. 176-178.
19. Th. M. Meijer, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1933, t. 53, p. 387.
20. E. Raymond et E. Bouvetier, *C. R.*, 4 sept. 1939, n° 10, p. 209.

On dose ainsi en une heure environ les alcools primaires et beaucoup d'alcools secondaires. Les alcools tertiaires réagissent plus lentement; le dosage dure 3 ou 4 heures. Les résultats sont satisfaisants.

Les alcools primaires et secondaires, bien moins fragiles que les alcools tertiaires, se dosent plus facilement.

Pour compléter cette bibliographie sur le dosage des alcools, signalons les récents travaux de :

Glichitch et Naves[21], en 1932, sur l'évaluation de la teneur en alcools primaires des huiles essentielles par phtalisation analytique.

Sabetay[22], en 1934, sur le dosage des alcools primaires par acétylation en présence d'acide ortho-phosphorique comme catalyseur.

Delaby et Sabetay[23], en 1935, sur l'acétylation pyridinée des alcools primaires et secondaires en présence d'alcools tertiaires.

Enfin, ceux de Sabetay[24], en 1936, sur une technique de dosage des alcools primaires en présence des alcools secondaires et tertiaires, par formation d'esters trityliques.

Dosage du terpinénol.

Nous avons choisi pour doser le terpinénol-4 la méthode de Glichitch.

Le mélange formylant a été préparé suivant les indications de l'auteur. On verse lentement et en agi-

---

21. Glichitch et Naves, *XII^e Congrès de Chim. Ind.*, 1932 p. 1024.
22. Sabetay, *C. R.*, 10 déc. 1934, n° 24, p. 1419.
23. Delaby et Sabetay, *C. R.*, 30 nov. 1936, n° 22, t. 203, p. 1164.
24. Sabetay, *C. R.*, 30 nov. 1936, n° 22, t. 203, p. 1164.

tant une partie d'acide formique absolu ($d_{20} = 1,22$) dans deux parties d'anhydride acétique rigoureusement pur.

La température doit être inférieure à + 15°. Une fois le mélange réalisé, on chauffe à 50° en 15 minutes, puis on refroidit brusquement. Dans un flacon bouché à l'émeri, on met une partie et demie du mélange formylant. On verse en une fois une partie de l'alcool à doser. On agite et bouche hermétiquement. On place le flacon dans une cuvette contenant de l'eau glacée qu'on laisse revenir à la température ordinaire. Le contact dure, suivant le cas, de 72 à 96 heures. Le liquide est ensuite versé dans 50 cm³ d'eau et bien agité. On laisse digérer pendant 2 heures. On lave avec 50 cm³ d'eau, puis 50 cm³ de bicarbonate de soude à 5 %, et deux fois avec 50 cm³ d'eau.

L'huile estérifiée est séchée sur du sulfate de soude, puis on détermine son indice de saponification.

La teneur en alcool est donnée par la formule connue de Schimmel[25] :

$$\text{alcool } \% = \frac{nM}{10\,(p - n \,.\, 0{,}028)}$$

p = prise d'essai de l'essence formylée,

n = nombre de cm³ de potasse normale ayant saponifié p grammes d'essence formylée.

M = poids moléculaire de l'alcool à doser.

Voici un exemple de nos déterminations sur le terpinénol-4 :

---

25. Schimmel, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1923, t. 33, p. 1284.

$$p = 1{,}9852 \text{ g.}$$
$$n = 9{,}05 \text{ cm}^3$$
$$M = 154$$

$$\text{alcool}\,\% = \frac{9{,}05 \times 154}{10\,(1{,}9852 - 9{,}05 \times 0{,}028)} = 80{,}5\,\%$$

Etudes de quelques modifications à la méthode de formylation.

Etant donné ce résultat dû à la facilité de déshydratation du terpinénol-4, nous avons cru intéressant d'étudier diverses modifications à la méthode précédente, pour essayer d'atteindre un pourcentage supérieur.

Nous avons pensé que la déshydratation pouvait être évitée, en présence d'un solvant anhydre, par analogie avec la méthode de Boulez[26]. Le solvant choisi fut le toluène, distillé deux fois sur sodium et conservé également sur sodium.

$$Eb_n = 111^\circ \qquad d_{15}^{4} = 0{,}8841$$

Cinq expériences ont été faites avec des durées de formylation variables et des dilutions à peu près identiques, de l'ordre de 1/5 d'alcool pour 4/5 de solvant, comme l'indique Boulez, mais toujours en partant de la quantité d'alcool à doser et de mélange formylant dans les proportions indiquées par Glichicht[27].

Les résultats sont notés dans le tableau suivant.

---

26. *Loc. cit.*, p. 38.
27. Glichicht, *loc. cit.*, p. 38.

TABLEAU N° 8

Durée	Poids de Terpinénol en g.	Alcool p. 100 ($C_{10}H_{18}O$)
90 heures	4,1856 g.	54,8
137 —	7,1307	76,9
165 —	6,0644	84,8
216 —	6,0630	97,03
264 —	4,4924	95,07

Nous remarquons un abaissement de la vitesse de formylation, causé évidemment par la dilution des corps réagissants.

La limite est atteinte en neuf jours, au lieu de quatre jours comme précédemment. Mais si on ne tient pas compte du temps, on obtient un dosage beaucoup plus correct.

Nous avons essayé, pour rendre la technique précédente plus pratique, d'augmenter la vitesse de formylation en opérant, soit à chaud, soit en présence d'un catalyseur. Mais, comme on pouvait s'y attendre, dans les deux cas les résultats ont été défavorables : la déshydratation de l'alcool tertiaire devenant plus importante que dans la méthode de Glichitch.

Les catalyseurs essayés ont été les acides sulfurique, ortho-phosphorique et benzène sulfonique.

Signalons que Sabetay[28] avait déjà essayé la formylation des alcools en présence d'acide o.phosphorique. Il avait obtenu de bons résultats avec des alcools primaires et secondaires, mais, au contraire, un mauvais résultat avec les alcools tertiaires qui se déshydratent fortement.

---

28. Sabetay, *C. R.*, 1934, t. 199, p. 1419 et *Bull. Soc. Chim.*, 1935, p. 387.

Dosage du terpinénol-4 par la méthode de Zerewitinoff.

Principe.

Tschugaeff[29], en 1902, montra que si on ajoute une combinaison hydroxylée complètement sèche à un excès d'iodure de méthyl magnésium en solution éthérée, il y a immédiatement dégagement de méthane.

L'année suivante, Hibbert et J.-J. Sudborough[30] montrèrent qu'en opérant avec l'éther qui a une grande tension de vapeur, la méthode était sujette à de nombreuses causes d'erreurs et préconisèrent l'emploi de l'oxyde de butyle ou de l'oxyde d'amyle pour solvant du magnésien.

Zerewitinoff[31] reprit la question et opéra lui aussi, soit en présence d'oxydes de butyle ou d'amyle, soit dans la pyridine, lorsque le produit est difficilement soluble dans les éthers oxydes précédents.

La réaction est la suivante :

$$CH_3\text{-}Mg\text{-}I + ROH = CH_4 + ROMg\ I$$

A chaque groupement OH, correspond une molécule gramme de méthane. On mesure le volume de gaz dégagé à la pression (H) et à la température (t) et on le ramène par le calcul aux conditions normales : 0° et 760 mm. de mercure.

Le % d'hydroxyle est donné par la formule :

$$OH\,\% = \frac{0{,}000719 \times V \times 17 \times 100}{16 \times S} = 0{,}0764\ \frac{V}{S}$$

---

29. Tschugaeff, *Ber.*, 1902, t. 35, p. 3912.
30. Hibbert et Sudborough, *Proc. Chem. Soc.*, 1903, t. 19, p. 285.
31. Zerewitinoff, *Ber.*, 1907, t. 40, p. 2023.

dans laquelle :

0,000719 est le poids de 1 cm^3 de méthane à 0° et 760 mm. ;

16 le poids moléculaire du méthane,

17 le poids du groupement OH,

V le volume de méthane dégagé, réduit à 0° et 760 mm. et exprimé en centimètres cubes,

S le poids de la substance, en grammes.

Préparation du magnésien.

Pour préparer le magnésien dans l'oxyde d'amyle, nous avons suivi la méthode de Tschugaeff-Zerewitinoff[32].

Les proportions de corps à employer sont les suivantes :

100 g. d'oxyde d'amyle tout à fait sec distillé deux fois sur sodium,

9,6 g. de magnésium,

35,5 g. d'iodure de méthyle sec.

La réaction est lente à se déclencher. On ajoute quelques cristaux d'iode et on chauffe légèrement.

Mais, comme on opère avec un excès d'iodure de méthyle, il faut chauffer, après la réaction, le magnésien au bain-marie bouillant pendant une ou deux heures, d'abord avec réfrigérant à reflux, puis avec réfrigérant descendant, pour éliminer l'iodure de méthyle qui n'a pas réagi.

Nous avons essayé également de préparer le magnésien dans l'éther anhydre, puis d'ajouter ensuite de l'oxyde d'amyle et de chasser l'éther par distillation.

---

32. Tschugaeff et Zerewitinoff, *Ber.*, 1907, t. 40, p. 2023.

Dosage de la fonction (OH).

La détermination s'effectue sur :

0,1 g. à 0,2 g. environ de terpinénol-4 dissous dans de l'oxyde d'amyle.

Le magnésien est également en solution dans l'oxyde d'amyle.

L'appareil est constitué par une petite fiole à boule latérale.

La solution du corps hydroxylé est placée dans la fiole, le magnésien dans la boule.

L'appareil est relié à un nitromètre.

Après avoir réalisé l'équilibre de température, on mélange sans hésiter les deux solutions. Il se produit un vif dégagement gazeux. Lorsqu'il a cessé, on note son volume à la température t et à la pression p.

Voici le résultat de deux expériences :

Première expérience :

Substance	0,310 g.
Volume de méthane dégagé.....	48,7 cm³
sous la pression p	754 mm. de Hg
et à la température t	17°

$$V_0^{760} = \frac{48,7 \times 754 \times 273}{760 \times 290} = 45,4 \text{ cm}^3$$

$$\text{d'où } OH\% = \frac{0,000719 \times 45,4 \times 17 \times 100}{16 \times 0,310}$$

OH% 11,2

Calculé pour $C_{10}H_{17}(OH)_3$ OH% = 11,1

Deuxième expérience :

Substance	0,207 g.
Volume de méthane dégagé.....	32,5 cm³
sous la pression p	758 mm. de Hg
et à la température t	19°

$$V_0^{760} = \frac{32,5 \times 758 \times 273}{760 \times 292} = 30,3 \text{ cm}^3$$

$$\text{d'où } OH\% = \frac{0,000719 \times 30,3 \times 17 \times 100}{16 \times 0,207}$$

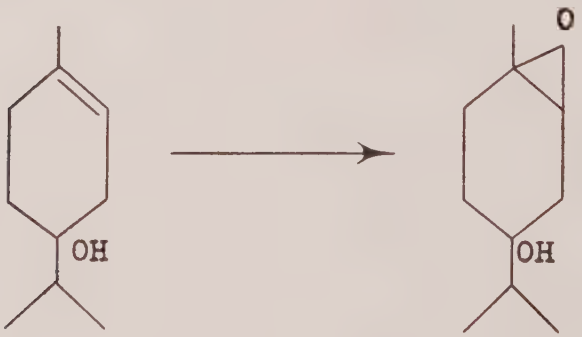
OH% 11,2

Calculé pour $C_{10}H_{17}(OH)_3$ OH% = 11,1

CHAPITRE III

L'OXYDATION PERBENZOIQUE DU TERPINÉNOL-4

L'oxydation du terpinénol-4 par l'acide perbenzoïque conduit à l'époxyde (1. méthyl-4. isopropyl-époxy 1-2, cyclohexane-4.ol ou époxy 1-2 menthane4-ol).



Nous étudierons successivement dans ce chapitre :
1° La préparation de l'acide perbenzoïque.
2° La technique de l'oxydation perbenzoïque.
3° Son application au terpinénol-4.

I. PREPARATION DE L'ACIDE PERBENZOIQUE

Un des procédés les plus courants pour préparer l'acide perbenzoïque est de faire réagir au sein d'un

solvant anhydre approprié l'éthylate de sodium sur le peroxyde de benzoyle.

Il se forme du benzoate d'éthyle et de l'hydroperoxyde sodé suivant la réaction :

$$C_6H_5CO_3COC_6H_5 + C_2H_5ONa = C_6H_5CO_3Na + C_6H_5CO_2C_2H_5$$

L'acide est ensuite libéré de son sel de sodium par la quantité calculée d'acide sulfurique.

Nous mentionnons ci-dessous les études les plus récentes sur la préparation de l'acide perbenzoïque.

Hilbert et Burt[1] en étudiant de très près cette technique, donnent une grosse importance à la nature du solvant, à la concentration en éthylate et au mode d'acidification.

Le peroxyde, finement pulvérisé, est dissous dans l'éther (120 g. dans un litre et demi de solvant). Au moyen d'un mélange réfrigérant, on abaisse la température à — 5°. On ajoute en quinze minutes une solution d'éthylate à 10 % (11,5 g. de sodium dans 110 cm³ d'alcool éthylique absolu). On agite mécaniquement pendant quinze minutes, et on dissout l'hydroperoxyde formé dans de l'eau glacée. La solution aqueuse est décantée et versée goutte à goutte dans une solution de SO_4H_2 à 20 %. On extrait ensuite l'acide perbenzoïque par épuisement au chloroforme.

Le rendement est de 90 %.

Les auteurs donnent la préférence à une agitation mécanique, et estiment que la question de concentration du peroxyde dans son solvant est très importante. Ainsi une même quantité de peroxyde de ben-

1. Hilbert et Burt, *J. Ann. Chem. Soc.*, 1925, t. 47, p. 2240.
2. J. Lévy et R. Lagrave, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1925, t. 37, p. 1597.

zoyle dissoute dans 200 cm^3 ou dans 100 cm^3 d'éther donnait un rendement de :

90 % dans le premier cas, et de
70 % dans le deuxième.

La même année, en 1925, J. Lévy et R. Lagrave étudiaient l'influence du solvant du peroxyde de benzoyle sur le rendement de la réaction en acide perbenzoïque.

En effet, l'éther employé jusqu'ici dissout assez bien le peroxyde de benzoyle à la température ordinaire, mais entre — 5° et — 8°, température de l'expérience, le peroxyde se précipite alors en partie sous forme de gros cristaux qu'on retrouve inattaqués à la fin de la réaction, même si l'agitation a été énergique. On pourrait évidemment ajouter un excès d'éther, mais il n'est jamais commode de travailler sur un gros volume.

Le toluène absolument sec, dissolvant le peroxyde de benzoyle, même à basse température, J. Lévy et R. Lagrave proposèrent la variante suivante :

Le peroxyde de benzoyle pur (F = 104°), finement pulvérisé, est dissous dans du toluène (20 gr. de peroxyde dans 300 cm^3 environ de solvant). On refroidit le mélange à — 5°. En quatre à cinq minutes, on verse une solution d'éthylate de Na à 10 % (Na = 4 grammes et alcool absolu = 85 cm^3) et refroidie à 0°.

On agite à la main le ballon et on dissout l'hydroperoxyde sodé formé dans de l'eau glacée. On décante le toluène qui est récupéré par la suite. La solution aqueuse est reprise par l'éther. L'acide perbenzoïque est libéré par addition d'acide sulfurique dilué en léger excès par rapport à la quantité théorique SO_4H_2 à 66° Baumé : 9 grammes; eau distillée : 90 cm^3.

On épuise au chloroforme. La solution chloroformique est conservée sur du sulfate de soude anhydre, dans un flacon soigneusement séché et hermétiquement fermé.

Pour des préparations à partir de 20 g. de peroxyde de benzoyle, le rendement a été de 85 à 90 %.

Cette étude de la préparation de l'acide perbenzoïque fut reprise récemment en 1935, par des Anglais, Geza Braun[3], puis C. R. Woller et Poë Liang, qui proposèrent une technique modifiée permettant d'opérer plus rapidement, mais ne donnant pas un rendement plus élevé. L'alcool éthylique est remplacé par l'alcool méthylique ; le méthylate de sodium est en effet plus soluble que l'éthylate, et ne précipite pas de sa solution, si celle-ci est refroidie à une température inférieure à — 5°.

Le solvant choisi fut le chloroforme. Dans 200 cm^3, on dissout 50 g. de peroxyde. Cette solution refroidie à 0° est ajoutée à la solution de méthylate : 5,2 g. de Na pour 100 cm^3 d'alcool méthylique absolu, et refroidie à — 5°. On agite pendant 5 minutes, puis la technique est ensuite la même que précédemment : dissolution dans l'eau glacée, enlèvement du benzoate de méthyle par le chloroforme, libération de l'acide par 225 cm^3 de SO_4H_2 N froid et extraction par le chloroforme.

Le rendement est d'environ 85 %, à la condition toutefois d'observer les précautions suivantes :

a) Toute la verrerie employée doit être rigoureusement propre ;

---

3. *Organic Synthese*, 1935, p. 75.

b) Utiliser un peroxyde donnant avec le chloroforme une solution incolore ou jaune pâle (dans le cas contraire, il faudrait le recristalliser à chaud dans du chloroforme) ;

c) Faire la préparation le plus rapidement possible et toujours à une température inférieure à 0°.

Des techniques différentes de préparation de l'acide perbenzoïque ont été proposées par divers auteurs. Citons celles de :

Bergman et Witte[4] (1925), à partir du chlorure de benzoyle, de l'eau oxygénée et du peroxyde de sodium ;

Jorissen et Van der Beek[5] (1926), à partir de l'aldéhyde benzoïque et de l'anhydride acétique, en solution acétonique dans une atmosphère d'oxygène ;

Brooks et Brooks[6] (1935), à partir du chlorure de benzoyle et du peroxyde de sodium en solution aqueuse froide.

Nous avons préparé l'acide perbenzoïque en partant du peroxyde de benzoyle, et en tenant compte des différentes observations signalées par les auteurs dont nous avons résumé les travaux ci-dessus. Nous sommes arrivés aux conclusions suivantes :

a) Le meilleur solvant du peroxyde de benzoyle est le chloroforme. Sa dissolution est très rapide et on ne le retrouve pas non attaqué en fin d'opération.

Avec le toluène, il se produit, quand la solution est refroidie au-dessous de 0°, un précipité dans le fond du ballon et la liqueur reste très louche (J. Lévy

---

4. Bergman et Witte, *D. R. P.*, 1925, t. 409, p. 779.
5. Jorissen et Van der Beek, *Rev. Trav. Chim.*, 1926, t. 45, p. 245.
6. Brooks et Brooks, *J. Amer. Ch. Soc.*, 1935, t. 55, p. 4309.

et R. Lagrave pensent qu'il n'y a pas lieu de s'en inquiéter);

b) Le méthylate de sodium est plus rapide à préparer que l'éthylate. En effet, le sodium se dissout plus rapidement dans l'alcool méthylique froid que dans l'alcool éthylique. On est obligé de garder le ballon dans la glace pilée et de maintenir la température vers 0°, pour éviter l'échauffement du liquide et, par suite, l'évaporation de l'alcool, ce qui entraînerait un changement de concentration.

Nous avons donc adopté la technique de Geza Braun mais en tenant compte de la remarque de Hilbert et Burt pour le mode d'acidification :

L'acide perbenzoïque étant très instable en présence d'alcali, il est préférable de verser la solution de perbenzoate de Na dans l'acide sulfurique dilué.

Si, inversement, on ajoute peu à peu SO_4H_2 à la solution de perbenzoate de Na, les traces d'éthylate qu'elle contient peuvent entraîner une décomposition de l'acide perbenzoïque.

Dosage.

La quantité d'oxygène actif contenu dans la solution chloroformique d'acide perbenzoïque s'évalue par un dosage iodométrique.

A 1 cm³ de cette solution, on ajoute un excès d'iodure de potassium à 1 % et quelques gouttes de ClH étendu. L'iode mise en liberté est dosée par une solution d'hyposulfite de sodium déci-normale :

$$C_6H_5CO_3H + 2\,KI + ClH = C_6H_5CO_2K + 2\,I + ClK + H_2O$$

La réaction montre que 16 grammes d'oxygène

actif correspondent à (2 × 127) g. d'iode. Donc 1 cm³ d'hyposulfite N correspond à 0 g. 0008 d'oxygène actif.

Si n est le nombre de cm³ d'hyposulfite versés, et n' cm³ le volume de la prise d'essai, le poids p d'oxygène actif dans V cm³ de la solution chloroformique est donné par la formule :

$$p = \frac{n\,V \times 0{,}0008}{n'}$$

Stabilité de l'acide perbenzoïque.

La solution chloroformique d'acide perbenzoïque est relativement stable. Conservée bien séchée, sur SO_4Na_2 sec et à la température du laboratoire, elle peut pendant quelques jours se conserver sans décomposition appréciable, même dans un flacon exposé à la lumière.

Ainsi Geza Braun[7] a montré qu'une solution dont 1 cm³ nécessitait immédiatement après sa préparation 13,2 cm³ d'hyposulfite $\frac{N}{10}$ ne nécessitait après 21 jours à 0° dans l'obscurité que 12,5 cm³ et après 5 jours de plus à la température ordinaire que 7,8 cm³ [8].

II. TECHNIQUES DE L'OXYDATION PERBENZOIQUE

L'acide perbenzoïque, comme du reste l'acide peracétique[9] et d'autres peracides[10], permet de fixer un

---

7. *Loc. cit.*, p. 51.
8. *Organic Synthèses*, 1935, p. 75.
9. J. Boeseken, *Rec. Tr. Ch. Pays-Bas*, 1926, t. 45, p. 838-845.
10. L'acide percamphorique obtenu par action de Na_2O_2 sur l'anhydride de l'acide camphorique est facilement accessible. — N. A. Milas et I. S. Cliff (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, t. 25, p. 352)

atome d'oxygène sur une liaison éthylénique et d'obtenir ainsi un époxyde dont l'hydratation ultérieure conduit à un glycol.

La technique de l'oxydation est simple. Le corps à oxyder étant en solution chloroformique, on verse peu à peu et en agitant, l'acide perbenzoïque, également en solution chloroformique, et on abandonne le mélange à lui-même.

La durée de contact varie suivant le corps à oxyder, la réaction étant plus ou moins rapide. On peut suivre son évolution par des dosages successifs d'oxygène actif, en prélevant dans le mélange des prises de 1 cm^3.

Les détails du mode opératoire varient légèrement, suivant les auteurs.

La réaction a été principalement étudiée par Prislesjaieff[11] qui lui a consacré une longue étude.

La technique se résume de la façon suivante : l'acide perbenzoïque dissous dans un solvant neutre quelconque (éther-chloroforme) est titré et ajouté à la température de 0° à la quantité calculée de corps à oxyder[12].

Quand la réaction est terminée, il neutralise l'acide benzoïque qui a pris naissance par un alcali, évapore le solvant et isole par distillation fractionnée les produits d'oxydation.

La marche de la réaction entre l'acide perbenzoïque et les composés non saturés peut s'exprimer de la façon suivante :

$$C_6H_5COOOH + \diagdown\!\diagup C = C \diagup\!\diagdown = C_6H_5COOH + \diagdown\!\diagup \overset{\diagup\!\diagdown O \diagdown\!\diagup}{C - C} \diagup\!\diagdown$$

---

l'ont utilisé pour le dosage des doubles liaisons. L'α-pinène est ainsi transformé en oxyde de pinène (Eb_{50} — 102°-103°).

11. Prislesjaieff, *Ber.*, 1903, t. 3, p. 703.

12. L'auteur a quelquefois opéré à la température ordinaire.

On obtient toujours la formation d'acide benzoïque et d'un oxyde du composé non saturé.

L'auteur a préparé ainsi plusieurs époxydes tels que ceux du pinène, du citral et du citronellol.

Il a aussi étudié l'oxydation perbenzoïque des corps à deux doubles liaisons et est arrivé aux conclusions suivantes :

A partir du limonène, en prenant une molécule de ce carbure et une molécule d'acide perbenzoïque, il obtient un monooxyde, tandis que, à partir d'une molécule de limonène pour deux molécules d'acide perbenzoïque, il prépare le diépoxyde de limonène.

De même avec le géraniol, le linalol..., l'auteur isole le mono ou le diépoxyde, suivant qu'il part d'une ou de deux molécules d'oxydant pour une molécule de corps à oxyder.

Meerwein[13] a repris les études de Prilesjaïeff. Une solution chloroformique concentrée d'acide perbenzoïque (environ $\frac{N}{3}$) est préparée à l'avance, et diluée au moment de l'emploi à la concentration $\frac{N}{4}$ soit 4 g. d'oxygène actif par litre — ce qui permet d'opérer toujours dans les mêmes conditions. La solution concentrée initiale ne subit pas de variation de titre pendant 24 heures à 0°.

D'un autre côté, la concentration de la solution de la substance à oxyder est $\frac{N}{10}$ rapportée à une liaison éthylénique, soit $\frac{1}{10}$ de molécule pour un composé à une seule double liaison, et $\frac{1}{20}$ de molécule pour un composé à deux doubles liaisons.

---

13. Meerwein, *J. Prakt. Chem.*, 1926, t. 9, p. 113.

La température de réaction est de 0°. Le mélange est placé dans un flacon hermétiquement fermé, on le met dans la glace, et on le laisse au repos.

Dans la plupart des cas, l'oxydation perbenzoïque se fait sans réaction secondaire et peut servir de détermination quantitative de la non saturation de la molécule. Chaque double liaison fixe un atome d'oxygène, ce qui correspond à la réaction d'une molécule d'acide perbenzoïque.

C'est ainsi, pour donner un exemple, que Kraft[14] a appliqué cette réaction aux dosages des doubles liaisons de l'acide abiétique dont la molécule fixe deux atomes d'oxygène, soit un atome par double liaison.

Toutefois, pour certains composés, à doubles liaisons conjuguées, la réaction est anormale ; font exception également certains dérivés éthyléniques, non symétriquement substitués, comme le camphène, l'α-fenchène, qui consomment jusqu'à 20 % d'acide perbenzoïque de plus que la quantité théorique.

Le diphényl-éthylène disymétrique, le phényl anisyléthylène, le dianisyl-éthylène disymétrique consomment deux atomes d'oxygène par molécule.

Meerwein a également étudié la vitesse d'oxydation des terpènes qui est très différente, suivant les cas.

Le pinène s'oxyde avec une très grande vitesse. Suivent avec une vitesse à peu près égale le camphène et l'α-fenchène. Le bornylène, au contraire, s'oxyde très lentement.

Pour l'oxydation du limonène, Meerwein est arrivé aux conclusions de Prilesjaïeff[15] ; il a isolé d'abord un

---

14. Kraft, *Ann.*, 1936, t. 524, p. 133.
15. Prilesjaieff, *loc. cit.*, p. 55.

monooxyde, l'oxygène commençant à se fixer sur la double liaison nucléaire.

L'auteur, puis Bodendorf[16] ont, en outre, essayé d'appliquer l'équation des réactions bimoléculaires à l'oxydation perbenzoïque d'un éthylénique, en particulier du pinène, du camphène, etc. Mais, dans la plupart des cas, les valeurs calculées pour la constante de vitesse sont assez variables du début à la fin de la réaction.

Enfin, Meerwein et ses collaborateurs ont étudié l'influence des catalyseurs sur la vitesse d'oxydation ; ils ont montré que la réaction est favorisée par des traces d'iode ainsi que par la lumière.

Il résulte des travaux ci-dessus que l'acide perbenzoïque est un réactif des doubles liaisons permettant, par l'étude de l'époxyde, de fixer leur place dans une molécule et, dans certains cas, de les doser.

Nous avons consulté, en outre, les travaux récents relatifs à l'oxydation perbenzoïque en série terpénique :

De S. Nametkine et Brüssof[17] qui, pour oxyder le limonène, lui ajoutaient le double de la quantité théorique d'une solution chloroformique d'acide perbenzoïque, titrant 0,4 à 0,5 % d'oxygène actif et laissaient trois jours en contact ;

Ceux de Simonsen et de ses collaborateurs[18] qui ont fréquemment utilisé cette méthode et l'ont appliquée en particulier à l'α-terpinène.

16 grammes de ce carbure sont mélangés à 2 litres

16. K. Bodendorf, *J. prakt. Chem.*, 1930, t. 7, p. 491-499.
17. S. Nametkine et Brüssof, *J. prakt. Chem.*, 1926, t. 112, p. 169-176.
18. Elson, Gibson et Simonsen, *J. Chem. Soc.*, 1929, p. 2732.

d'une solution chloroformique d'acide perbenzoïque titrant 1,9 g. d'oxygène actif par litre, ce qui correspond à une concentration de $\frac{N}{8}$ environ. La température est également de 0°; au bout d'une heure, l'analyse montre que la moitié de l'oxygène a disparu.

Rappelons encore les recherches de Kurt Bodendorf[19] qui utilise des solutions chloroformiques d'acide perbenzoïque de concentration égale à 0,25 N; la concentration de la substance à oxyder étant 0,2 N, pour un corps à une double liaison. La température est à 0°. (L'auteur se place dans les mêmes conditions que Meerwein.)

Citons, enfin, l'oxydation perbenzoïque du nopinène par Faidutti[20] qui, par isomérisation de l'époxyde, obtint le dihydromyrténal, et celle du sabinène, effectuée par G. Brus et E. Pandin de Lussaudière[21], dont l'époxyde se transforme, par isomérisation, en aldéhyde sabinénylanique.

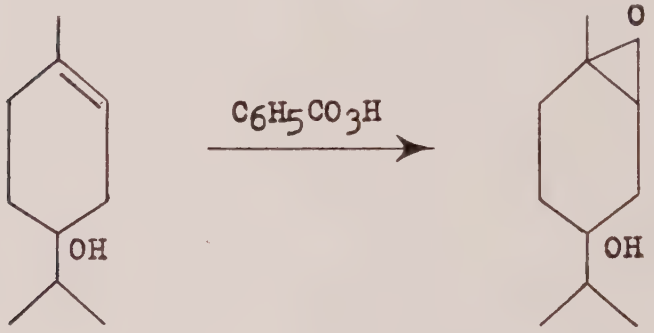
Comme le montre le bref résumé des travaux précédents, les divers auteurs ont employé des techniques voisines, différant seulement par la concentration en oxygène actif de la solution perbenzoïque, et par la proportion de corps à oxyder.

III. OXYDATION DU TERPINENOL-4

Pour l'oxydation du terpinénol-4, nous avons utilisé des solutions chloroformiques d'acide perbenzoï-

19. Kurt Bodendorf, *J. prakt. Chem.*, 1930, t. 7, p. 491-499.
20. Faidutti, *C. R.*, 1929, t. 189, p. 854.
21. G. Brus et E. Pandin de Lussaudière, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1937, t. 4, p. 615.

que de concentration variant entre $\frac{N}{4}$ et $\frac{N}{6}$ et mis en réaction des quantités équimoléculaires d'alcool et d'acide perbenzoïque, correspondant à 154 g. d'alcool pour 16 g. d'oxygène actif. Pour choisir la température optimum, nous avons fait quelques essais à — 5°, 0° et + 15°.



De plus, sans vouloir faire une étude approfondie de la vitesse d'oxydation, nous avons suivi la marche de la réaction par des dosages successifs d'oxygène actif.

a) *Influence de la température.*

1,92 g. de terpinénol-4 dissous dans 50 cm³ de chloroforme sont mélangés à 50 cm³ d'acide perbenzoïque contenant 0,2 g. d'oxygène actif, ce qui correspond à une concentration de $\frac{N}{4}$, à une température voisine de — 5°.

Au bout d'une heure, 31,5 % d'oxygène actif a disparu.

Si la réaction est effectuée avec les mêmes poids de substances et à la même dilution, mais à 0°, après

une heure de contact le pourcentage d'oxygène disparu est de 68,1 %.

Enfin, dans les mêmes conditions expérimentales, mais à + 15°, au bout d'une heure la diminution du titre en oxygène actif est de 68,9 %.

Ceci montre que la vitesse de réaction est sensiblement la même à 0° qu'à + 15°, mais la température de 0° nous a paru plus favorable, car l'acide perbenzoïque a ainsi moins de chances de se décomposer.

Nous reproduisons ci-dessous les résultats de nos dosages :

Temps	Oxygène disparu à :		
	— 5°	0°	+ 15°
1 m.	21,8 %	62,3 %	66,3 %
15 m.	28,1 %	65,8 %	69,1 %
30 m.	29,4 %	67,9 %	69,5 %
60 m.	31,5 %	68,1 %	69,8 %

Voir graphique page suivante (figure III)

b) *Marche de la réaction.*

Première expérience :

Nous avons opéré avec des solutions contenant 0,612 g. d'oxygène actif dans 250 cm³ de chloroforme, ce qui correspond à une concentration d'environ $\frac{N}{6}$.

Nous avons mis en réaction 5,89 g. de terpinénol dans 50 cm³ de chloroforme et 250 cm³ de solution perbenzoïque contenant 0,612 g. d'oxygène actif correspondant à une concentration d'environ $\frac{N}{6}$.

La température est à 0°. Au bout d'un quart d'heure, il ne reste que 41,6 % d'oxygène ; puis l'absorption

FIGURE III

devient moins rapide et au bout de cinq jours la réaction est pratiquement terminée.

TABLEAU N° 9

Temps	Oxygène actif dosé	% d'oxygène disparu
0 h.	0,612 g.	0
15 m.	0,252	58,8
30 m.	0,228	62.7
45 m.	0,210	65,6
1 h.	0,203	66,8
2 h.	0,158	74,2
3 h.	0,105	82,8
5 h.	0,036	94,1
50 h.	0,018	97,0
120 h.	0,009	98,5
140 h.	0,009	98,5

La figure IV traduit la marche de l'oxydation.

Deuxième expérience :

Une deuxième expérience réalisée avec une solution d'acide perbenzoïque de concentration $\frac{N}{4}$ confirme notre premier résultat. La consommation d'oxygène est au début très rapide.

15,4 g. de terpinénol dissous dans 50 cm³ de chloroforme.

400 cm³ d'acide perbenzoïque contenant 1,6 g. d'oxygène actif, ce qui correspond à une concentration $\frac{N}{4}$. Température = 0°.

FIGURE IV

TABLEAU N° 10

Temps	Oxygène actif dosé	% d'oxygène disparu
0 h.	1,6 g,	0
1 m.	0,539	66,3
15 m.	0,483	69,8
30 m.	0,475	70,3
45 m.	0,469	70,7
1 h.	0,464	71 0

Les résultats ci-dessous sont traduits par la courbe p. 66 (fig. V).

Troisième expérience :

Une troisième expérience faite avec une solution contenant 1,56 g. dans 400 cm³ de chloroforme — ce qui correspond à une concentration de $\frac{N}{4}$.

15 g. de terpinénol-4 dans 50 cm³ de chloroforme. Température : 0°.

TABLEAU N° 11

Temps	Oxygène actif dosé	% d'oxygène disparu
0 m.	1,56	0
15 m.	0,48	69,3
30 m.	0,43	70,8
2 h.	0,39	75,2
10 h.	0,36	77,0
19 h. 30	0,32	79,5
65 h.	0,08	95,1
90 h.	0,06	96,7
110 h.	0,05	97,0
120 h.	0,04	97,3

Le graphique correspondant est représenté par la figure VI.

FIGURE V

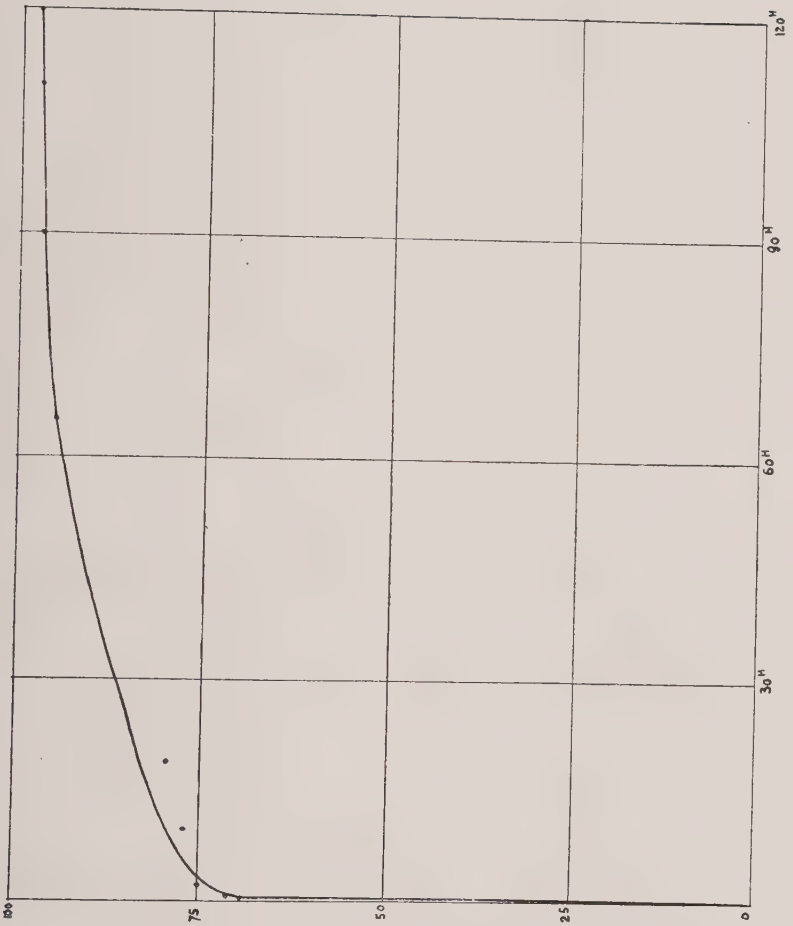


FIGURE VI

CHAPITRE IV

L'EPOXYDE DU TERPINÉNOL-4

I. PRÉPARATION

La molécule de terpinénol-4 (154 g.) peut fixer 16 g. d'oxygène sur sa double liaison.

Nous avons oxydé le terpinénol (68,2 g.) en plusieurs opérations successives. Dans chacune d'elles, nous utilisons environ 300 cm³ de solution chloroformique d'acide perbenzoïque de concentration voisine de $\frac{N}{3}$ ou $\frac{N}{4}$, et la quantité correspondante d'alcool terpénique dissous dans 50 cm³ de chloroforme.

Les deux solutions sont refroidies à 0°. On ajoute peu à peu la solution oxydante tout en agitant fortement, et en maintenant le ballon dans la glace. On laisse ensuite remonter naturellement la température.

Le tableau ci-après résume cinq préparations.

Par des dosages sur des prises d'essai successives de 1 cm³, nous avons suivi la diminution du titre en oxygène actif de la solution, et contrôlé ainsi la marche de l'oxydation qui, dans chaque cas, présente l'allure signalée dans le chapitre précédent.

Chaque réaction a été poursuivie pendant cinq jours (environ 120 heures). Au bout de ce temps, il

reste encore une petite quantité d'oxygène actif, mais la réaction est devenue trop lente pour qu'il y ait intérêt à la poursuivre.

TABLEAU N° 12

N°	Volume de solution perbenzoïque	Oxygène actif correspondant	Concentration de la solution perbenzoïque	Poids de terpinénol-4
1	300 cm³	1,56 g.	N /3	15 g.
2	310	1,20	N /4	11,5
3	325	1,30	N /4	12,5
4	290	1,41	N /3	13,5
5	315	1,638	N /3	15,7
			Total . . .	68,2 g.

On traite ensuite par la soude au 1/10 pour éliminer l'acide benzoïque formé. On lave et sèche sur du sulfate de soude anhydre. Le chloroforme est récupéré, en chauffant légèrement au bain-marie, et en distillant sous le vide donné par une trompe à eau.

Le résidu est un liquide visqueux légèrement jaune d'odeur tout à fait différente de celle du terpinénol-4. Il a été distillé sous un vide élevé pour isoler l'oxyde. La distillation est conduite très lentement. Nous avons utilisé un appareil en pyrex, à joints rodés ; le vide de 2 à 3 mm. de mercure est donné par une pompe de Gaëde.

A 78° passent les premières gouttes constituées par du terpinénol presque pur, ayant échappé à l'oxydation qui forme la fraction I, représentant 9,5 g. soit 15,15 % du distillat.

La température s'élève ensuite brusquement et

se stabilise à 86°. Nous recueillons la fraction 2 la plus importante (32,5 g.), soit 51,83 % du distillat.

Puis le thermomètre monte très vite et, entre 96° et 100°, nous avons la troisième fraction de 15,4 g. soit 24,56 %.

Restent dans le ballon les queues représentant 8,45 %.

Fraction	Pression	Eb.	Poids	% distillat
1	2,5	78ó	9,5 g.	15,15
2	2,5	86°	32,5	51,83
3	2,5	96° 100°	15,4	24,56
queues	—	—	5,3	8,45

II. CONSTANTES PHYSIQUES

Les densités et indices des fractions précédentes sont les suivants :

Fraction	$d\ \frac{15}{4}$	$n\ \frac{15}{D}$
1	1,001	1,4750
2	1,004	1,4671
3	1,0104	1,4696

La réfraction moléculaire de la fraction de cœur d'après la formule de Lorentz et Lorenz, a été trouvée égale à 46,998. Cette valeur est voisine de celle calculée pour l'époxyde $C_{10}H_{18}O_2$ qui est de 47,15.

Nous avons considéré la fraction 2 comme correspondant à de l'époxyde assez pur, et avant de compléter sa purification, nous avons fractionné à nouveau 1 et 3 pour en retirer une nouvelle quantité d'époxyde.

Nous nous sommes servis d'un tout petit appareil de 25 cm³ et avons utilisé comme séparateur un robinet à trois voies.

Les fractions sont recueillies dans de petits tubes à essais. Le vide est de 2,5 mm. de mercure.

La fraction 1 nous a donné les deux nouvelles fractions suivantes :

Fraction	Pression	Eb.	Poids	% distillat	$d\ ^{15}_{4}$	$n\ ^{15}_{D}$
1_1	2 mm.	76°	2,0	22,99	—	1,4790
1_2	2 mm. 5	85°	4,7	54	1,0051	1,4671
Queues	2 mm. 5	—	2,0	22,99	—	—

La distillation de la fraction 3 dans les mêmes conditions nous a donné les résultats notés ci-après :

Fraction	Pression	Eb.	Poids	% distillat	$d\ ^{15}_{4}$	$n\ ^{15}_{D}$
3_1	2 mm. 5	85e	7,0	41,9	1,0011	1,4667
3_2	2 mm. 5	91°-95°	4,9	29,3	1,0093	1,4679
3_3	2 mm. 5	95°-98°	2,7	16,2	1,0182	1,4705
Queues	2 mm. 5	—	2,1	12,5	—	—

La fraction 2 de première distillation et les fractions 1_2, 3_1 et 3_2 de deuxième distillation, dont les constantes sont à peu près semblables, sont mélangées et redistillées une autre fois en séparant un peu de têtes et de queues.

Les constantes de la fraction de cœur (dont le poids est de 44,4 g.), de beaucoup la plus importante, sont données ci-dessous :

$Eb_{2,5\ mm.} = 86°$

$d_4^{15} = 1,0043$

$n_D^{15} = 1,4667$

$\alpha_j = -14°05$

$\alpha_v = -16°$

$\frac{\alpha_v}{\alpha_j} = 1,138$

La réfraction moléculaire trouvée est 46,94, valeur concordant avec la réfraction moléculaire (47,15) calculée pour l'époxyde $C_{10}H_{18}O_2$.

Nous avons donc considéré ce produit comme le 1-2 époxy-menthane-4 ol.

Rendement :

A partir de 68,2 g. de terpinénol-4, nous avons obtenu 44,4 g. d'époxyde pur; la quantité théorique étant de 75,2 g., notre rendement est donc de 59% environ.

Microanalyse :

Substance = 5,123 mg. donnent 13,235 mg. CO^2
et 4,995 mg. H^2O

d'où $C\%$ = 70,46; $H\%$ = 10,91

Calculé pour $C_{10}H_{18}O_2$ $C\%$ = 70,58; $H\%$ = 10,58

SPECTRE RAMAN

TABLEAU N° 13

Raman	N cm -1	Intensité
4.440	421	t. f.
4.464	543	f. n.
4.468	560	n.
4.469	568	n.
4.491	679	t. n.
4.505	747	t. n.
4.511	774	n.
4.525	846	n.
4.533	885	n.
4.548	956	n.
4.550	966	n.
4.558	1.005	i
4.565	1.038	t. n.
4.568	1.048	t. n.
4.576	1.092	t. n.
4.580	1.111	t. n.
4.585	1.136	t. n.
4.590	1.158	t. n.
4.598	1.196	t. n.
4.605	1.229	t. n.
4.612	1.263	t. f.
4.620	1.299	f.
4.625	1.321	t. f.
4.629	1.341	t. f.
4.634	1.365	t. f.
4.646	1.419	t. n.
4.650	1.439	t. n.
4.659	1.481	t. n.

CHAPITRE V

HYDRATATION DE L'EPOXYDE DU TERPINÉNOL-4

PRÉPARATION DU 1-2-4 TRIOXYMENTHANE

I. TECHNIQUE

Les époxydes peuvent fixer une molécule d'eau en donnant des glycols.

Prilesjaieff et Versuch[1] réalisent cette hydratation par l'action de traces d'acides organiques. Ce mode opératoire entraînant souvent une déshydratation, ils préfèrent, dans certains cas, par exemple dans celui de l'époxyde du pinène, l'action moins brutale du gaz carbonique humide.

Nametkine[2] hydrate les époxydes du pinène et du nopinène par simple chauffage avec de l'eau.

Madeleine Darmon[3] dans sa thèse sur l'isomérisation de quelques oxydes d'éthylène, opère de la manière suivante :

20 grammes d'oxyde sont chauffés à l'ébullition

1. Prilesjaieff et Versuch, *J. Soc. Chim. Russe*, 1929, t. 61, p. 445-465.
2. Nametkine, *J. Soc. Chim. Russe*, 1924, t. 55, p. 521.
3. Madeleine Darmon, thèse Doctorat ès Sciences physiques, Paris, 1936.

pendant 6 heures avec 100 cm^3 d'eau distillée, additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Après refroidissement, le mélange est soigneusement épuisé à l'éther afin de séparer du glycol, très soluble dans l'eau, les portions huileuses solubles dans l'éther.

L'hydratation d'un époxyde conduit parfois à un mélange de glycols stéréoisomères.

Ainsi Ebel et Kuhn[4] ont démontré une stéréomutation au cours de l'hydratation des oxydes correspondant aux acides maléique et fumarique.

Boeseken[5] dans l'hydratation des époxydes dérivés de composés éthyléniques à noyaux pentagonaux ou hexagonaux a presque toujours observé une stéréomutation portant sur la totalité du produit. Lorsque l'un des atomes de carbone époxydique est voisin d'un radical phényle, l'auteur a obtenu un mélange de glycols; quelquefois, cependant, il n'a observé aucune stéréomutation.

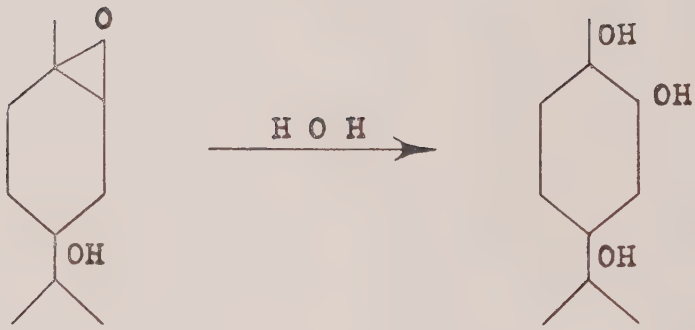
Madeleine Darmon[6] en partant du phénylglycide primaire constitué, à son avis, par l'isomère trans, arrive par hydratation à un mélange de deux glycols stéréoisomères.

Hydratation de l'époxyde du terpinénol-4

On peut prévoir que l'hydratation de l'époxyde du terpinénol-4 conduira au 1-2-4 trioxymenthane, qui pourra éventuellement être un mélange de stéréoisomères.

---

4. Ebel et Kuhn, *Ber.*, 1925, t. 58, p. 925.
5. Boeseken, *Rec. des Trav. Chim. des Pays-Bas*, 1928, t. 47, p. 683.
6. Madeleine Darmon, *loc. cit.*, p. 74.



10 grammes d'époxyde sont chauffés à l'ébullition pendant 6 heures avec 50 cm³ d'eau distillée dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux. Après refroidissement, le liquide se prend en masse. On essore les cristaux qui, après un séjour dans le dessiccateur, fondent à 152°.

Le rendement est semi-quantitatif.

La grande facilité avec laquelle cristallise le produit d'hydratation est déjà une preuve de pureté.

Toutefois, nous avons purifié les cristaux obtenus par sublimation et par cristallisation fractionnée, et élevé ainsi légèrement leur point de fusion.

Par sublimation, on obtient des cristaux floconneux fondant à 154°.

Par dissolution à chaud, dans le chloroforme, et refroidissement, nous avons obtenu des cristaux fondant à 156°, température de fusion qui ne varie plus après une nouvelle cristallisation.

En outre, par cristallisation fractionnée dans le chloroforme, nous avons obtenu des dépôts identiques fondant tous vers 154°-155°, ce qui prouve que notre produit est homogène et non formé d'un mélange de stéréoisomères.

Avant de réaliser l'hydratation de l'époxyde par simple chauffage avec de l'eau distillée, comme il a été dit ci-dessus, nous avons opéré par ébullition avec de l'eau acidulée par quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Ainsi 10 grammes d'époxyde étaient chauffés au reflux pendant 6 heures, mais ayant constaté après refroidissement une odeur très nette de p.-cymène indiquant une déshydratation, nous avons abandonné cette technique.

II. LE 1-2-4 TRIOXYMENTHANE

La détermination du poids moléculaire du produit d'hydratation de l'époxyde du terpinénol-4 et le dosage des groupements (OH) par la méthode de Zéréwitinoff lui assignent la formule $C_{10}H_{17}(OH)_3$.

Son mode d'obtention et sa dégradation en carvénone, par ébullition avec l'acide sulfurique étendu, nous permettent de le considérer comme le 1-2-4 trioxymenthane.

Cette glycérine a déjà été préparée par Wallach[7] et Fred Boedecker[8], mais par une méthode différente : l'oxydation permanganique du terpinénol-4. Par distillation en présence d'acide chlorhydrique, ou par ébullition avec l'acide sulfurique, ces auteurs l'ont transformée en carvénone, accompagnée d'une petite quantité de p.cymène.

Toutefois, ils indiquent un point de fusion de 128°-129°, tandis que notre trioxymenthane fond à 156°.

L'identité des produits de dégradation permet de

7. Wallach, *Ann.*, 1906, t. 350, p. 69 et 1907, t. 356, p. 206.
8. Fred Boedecker, *loc. cit.*, p. 16.

supposer que ces deux triols peuvent être des stéréo-isomères.

Nous décrirons successivement :

1° La détermination du poids moléculaire du 1-2-4 trioxymenthane ;

2° Le dosage des groupements (OH) ;

3° La transformation en carvénone.

Détermination du poids moléculaire.

Le poids moléculaire a été déterminé par cryoscopie dans le benzène, d'après la formule $M = K \times \frac{m}{\Delta t}$ en prenant la valeur 50 comme constante cryoscopique du benzène.

Voici les résultats de trois déterminations :

Poids de la substance	Poids du benzène	Concentration pour 100 g. de benzène	Δt	$\frac{\Delta t}{m}$	M
0.140	26,7658	0,527	0,14	0.269	185
0,191	26,7658	0,713	0,19	0.267	187
0,263	26,7658	0,984	0,26	0.264	189

M calculé pour $C_{10}H_{17}(OH)_3 = 188$.

La valeur de $(\frac{\Delta t}{m})$ à l'origine, déterminée graphiquement, est de 0,276. Le poids moléculaire correspondant est $M = \frac{50}{0.276} = 182$

Dosage des groupements (OH)

Le 1-2-4 trioxymenthane étant très peu soluble dans l'oxyde de butyle ainsi que dans l'oxyde d'amyle, nous n'avons pu utiliser ces solvants pour le dosage des groupements (OH).

L'éther ordinaire présentant des inconvénients dans la méthode de Zéréwitinoff, à cause de sa grande tension de vapeur, nous avons donc choisi la pyridine comme solvant.

La pyridine est conservée sur de la baryte anhydre pendant huit jours, puis distillée et gardée dans un flacon bien bouché. Sa tension de vapeur est de 16 mm. de Hg à 18°.

La technique du dosage est la suivante :

Préparation du magnésien.

On ne peut pas faire directement le magnésien en présence de pyridine, parce que la pyridine et l'iodure de méthyle réagissent immédiatement.

On tourne la difficulté en opérant dans l'oxyde d'amyle ou de butyle, soigneusement distillé, pour éliminer toute trace d'alcool, et en prenant les précautions habituelles. Après la réaction, on chasse l'iodure de méthyle n'ayant pas réagi, d'abord à cause de sa tension de vapeur non négligeable, ensuite pour éviter la formation d'iodométhylate de pyridine qui réagit sur l'iodure de méthylmagnésium avec mise en liberté d'éthane (Courtot[9]).

9. Courtot, *Le Magnésien en chimie organique*, p. 79.

Dosage.

La technique est la même que celle décrite au chapitre II. La seule modification provient de ce que le magnésien est dissous dans l'oxyde d'amyle, et le corps à étudier dans la pyridine.

Le remplissage de la fiole avec la pyridine doit s'effectuer très rapidement pour éviter toute absorption d'humidité. Il faut toutefois filtrer la pyridine avant de s'en servir, car elle pourrait entraîner des traces de baryte qui fausseraient les résultats.

La pyridine en présence du magnésien donne un complexe répondant à la composition $(C_5H_5N)_2$, $IMgCH_3,O\ (C_5H_{11})_2$ qui au contact du corps à fonction OH réagit comme l'iodure de méthyl magnésium libre.

Lorsque les deux solutions sont mélangées et que l'équilibre de température est réalisé, on note le volume minimum de méthane dégagé, car avec la pyridine il se produit une augmentation continue et très lente du volume gazeux.

Voici le résultat de deux expériences :

Première expérience :

Substance	0,101 g.
Volume de méthane dégagé.....	38,9 cm³
sous la pression p	757 mm. de Hg
et à la température t.....	19°

$$V_0^{760} = \frac{38,9 \times 757 \times 273}{760 \times 292} = 36,2\ cm^3$$

$$\text{d'où } OH\,\% = \frac{0,000719 \times 36,2 \times 17 \times 100}{16 \times 0,101}$$

$OH\,\%$ 27,3

Calculé pour $C_{10}H_{17}(OH)_3$ $\quad OH\,\% = 27,1$

Deuxième expérience :

Substance	0,123 g.
Volume de CH^4 dégagé	47,4 cm³
sous la pression p	750 mm. de Hg
et à la température t	18°5

$$V_0^{760} \times \frac{47,4 \times 750 \times 273}{760 \times 291,5} = 43,8 \text{ cm}^3$$

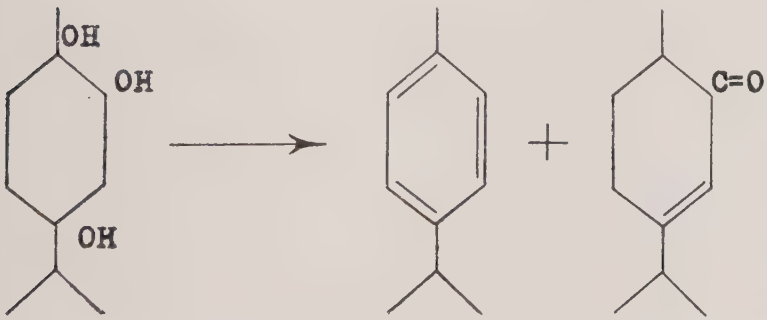
$$\text{d'où } OH\,\% \times \frac{0,000719 \times 43,8 \times 17 \times 100}{16 \times 0,123}$$

$OH\,\%$ 27,2

Calculé pour $C_{10}H_{17}(OH)_3$ $OH\,\% = 27,1$

Dégradation du 1-2-4 trioxymenthane en carvenone.

Le 1-2-4 trioxymenthane par ébullition avec un acide minéral étendu se transforme en carvénone caractérisée par sa semi-carbazone fusible à 202°. Il se forme en même temps un peu de p.cymène.



Mais le cymène se rencontrant très souvent parmi les produits de déshydratation ou de déshydrogénation des composés terpéniques, sa formation n'est pas un moyen d'identification.

La réaction se fait de la manière suivante :

Le trioxymenthane est chauffé pendant deux heures avec de l'acide sulfurique à 10 %, dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant.

Après refroidissement, on neutralise par de la soude au 1/10, et on extrait par l'éther le mélange p. cymène et carvénone. On décante la couche éthérée qu'on lave deux fois à l'eau distillée.

Après avoir chassé l'éther, on rectifie; le cymène distille en tête à 175°, la cétone passe ensuite vers 231°. Il est d'ailleurs inutile de séparer par distillation les deux produits pour obtenir la semi-carbazone de la carvénone.

Préparation de la semi-carbazone.

La solution de chlorhydrate de semi-carbazine se prépare ainsi :

0,8 g. de chlorhydrate de semi-carbazine et 1 g. d'acétate de potassium sont dissous dans le moins d'eau possible. Il se produit un trouble qui disparaît par addition d'alcool méthylique.

On ajoute cette solution à 1 g. de cétone.

Comme la séparation n'est pas immédiate, on ajoute quelques gouttes d'alcool méthylique, exempt d'acétone; la semi-carbazone précipite instantanément.

On essore les cristaux obtenus et on les cristallise trois fois dans de l'alcool méthylique. Le point de fusion est de 200°.

CONCLUSIONS

Notre travail peut se résumer de la façon suivante :

Nous avons extrait le d.terpinénol-4 de l'essence *d'Origanum Majorana* L., précisé ses propriétés physiques et étudié son dosage.

Nous avons également retiré par distillation de l'essence de marjolaine, de l'α-terpinène qui a été identifié par ses constantes et par son spectre Raman.

Nous avons oxydé le terpinénol-4 par l'acide perbenzoïque, méthode qui n'avait pas encore été employée pour cet alcool, et obtenu ainsi l'époxyde du Δ 1 menthane-4-ol qui n'avait pas encore été préparé. Nous avons donné ses constantes physiques et son spectre Raman.

Enfin, par hydratation de cet époxyde, nous avons préparé le 1-2-4 trioxymenthane qui a été identifié par la détermination de son poids moléculaire, le dosage des groupements (OH) et l'oxydation en carvénone caractérisée par sa semi-carbazone.

Vu, bon à imprimer,
Bordeaux, le 22 février 1941.
Le Rapporteur,
G. Brus.

Vu et approuvé,
Bordeaux, le 28 février 1941.
Le Doyen,
J. Mercier.

Vu et permis d'imprimer.
Bordeaux, le 28 février 1941.
Le Recteur de l'Académie,
G. Boussagol.

TABLE DES MATIÈRES

Introduction 7

CHAPITRE PREMIER

EXTRACTION DU TERPINENOL-4 DE L'ESSENCE DE MARJOLAINE

L'essence de marjolaine 13
Constituants de l'essence de marjolaine 14
Constantes physiques de l'essence de marjolaine 18
Usages 20
Distillation 21
Extraction de l'α terpinène 24
Réfraction moléculaire 28
Spectre Raman 29
Constantes physiques 29
Extraction du terpinénol-4 31

CHAPITRE II

LE TERPINENOL-4

Propriétés physiques 33
Réfraction moléculaire 35
Spectre Raman 35
Dosage 35
Etude de quelques modifications à la méthode de formylation ... 42
Dosage du terpinénol-4 par la méthode de Zéréwitinoff 44
Préparation du magnésien 45
Dosage de la fonction (OH) 46

CHAPITRE III

L'OXYDATION PERBENZOIQUE

Préparation de l'acide perbenzoïque 48
Dosage de l'oxygène actif 53

Stabilité de l'acide perbenzoïque 54
Techniques de l'oxydation perbenzoïque 54
Oxydation du terpinénol-4 59
Influence de la température 60
Etude de la marche de la réaction 61

CHAPITRE IV

L'EPOXYDE DU TERPINENOL-4

Préparation 68
Constantes physiques 70
Rendement 72
Microanalyse 72
Spectre Raman 73

CHAPITRE V

HYDRATATION DE L'EPOXYDE
PREPARATION DU 1-2-4 TRIOXYMENTHANE

Technique 74
Hydratation de l'époxyde du terpinénol-4 75
Le 1-2-4 trioxymenthane 77
Poids moléculaire 78
Dosage des groupements (OH) 79
Préparation du magnésien 79
Dosage 80
Dégradation du 1-2-4 trioxymenthane en carvénone 81
Préparation de la semi-carbazone 82

CHAPITRE VI

Conclusions 83

Tables des matières 85

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

LES CARBURANTS SYNTHÉTIQUES

Imprimerie BIÈRE, 18, rue du Peugue, Bordeaux — 1941.